Bildung und Verhalten von Äthinylcarboniumionen bei Desaminierungsreaktionen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Joachim Heese
aus Diepholz

Marburg/Lahn 1969

E. Symon · Foto-Druck · 355 Marburg/L. · Friedrichstr. 3

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534909_0033

Bildung und Verhalten von Äthinylcarboniumionen bei Desaminierungsreaktionen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Joachim Heese
aus Diepholz

Marburg/Lahn 1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am: 25.10.1969
Tag der mündlichen Prüfung: 5.11.1969

Berichterstatter: Prof.Dr.W.Kirmse
Mitberichterstatter: Prof.Dr.K.Dimroth

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

I N H A L T

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
1.1. Einleitung	1
1.2. Problemstellung	2
2. Solvolysen von Propargyl- und Allenhalogeniden	5
2.1. Die Erzeugung von Propargylkationen durch Solvolysen von Propargyl- und Allenhalogeniden	5
2.2. Substitutionsreaktionen der Propargyl- und Allenhalogenide	9
3. Das Propargylsystem	11
3.1. Die alkalische Spaltung des N-Propargyl-N-nitrosoharnstoffs	11
3.1.1. Das Propargylkation aus dem Nitrosoharnstoff	11
3.1.2. Reaktionen des Propargyldiazoniumions	14
3.1.3. Die Spaltung den Propargylnitrosoharnstoffs in Methanol bei niedriger Methylatkonzentration	17
3.1.4. Die Spaltung des Propargylnitrosoharnstoffs in Methanol bei hohen Methylatkonzentrationen	19
3.1.5. Die Spaltung des trans-1,2-Cyclopropyl-bis-N-nitrosomethylurethans in Methanol/Methylat	27
3.2. Die photolytische Zersetzung des Propinaltosylhydrazons in Methanol/Methylat	28
3.2.1. Darstellung der Diazoverbindung aus dem Tosylhydrazon	28
3.2.2. Die Belichtung des Propinaltosylhydrazons in Methanol mit steigender Basenkonzentration	29
4. Das γ-Methylpropargylsystem	31
4.1. Die alkalische Spaltung des N-(γ-Methylpropargyl)-N-nitrosoharnstoffs	31
4.1.1. Bildung und Verhalten des γ-Methylpropargylkations	31

Seite

4.1.2. Die alkalische Spaltung des γ-Methyl-propargylnitrosoharnstoffs in Methanol mit steigender Basenkonzentration 33

5. Das α-Methylpropargylsystem 36

5.1. Die alkalische Spaltung des N-(α-Methyl-propargyl)-N-nitrosomethylurethans 36

5.1.1. Bildung und Verhalten des α-Methyl-propargylkations 36

5.1.2. Die alkalische Spaltung des α-Methyl-propargylnitrosomethylurethans in Methanol bei niedriger und hoher Methylatkonzentration 38

5.2. Die Photolyse des 1-Butin-3-on-tosyl-hydrazons in Methanol 41

5.2.1. Darstellung und Verhalten der α-Methylpropargyldiazoverbindung 41

5.2.2. Die photolytische Zersetzung des 1-Butin-3-on-tosylhydrazons in Methanol bei steigender Methylatkonzentration 41

5.2.3. Solvolysen des p-Toluolsulfonsäure-1-butin-3-yl-esters in H_2O/Aceton und Methanol/$NaOCH_3$ 44

6. Zusammenfassung 46

B. Experimenteller Teil 48

7. Physikalische Methoden 49

8. Das Propargylsystem 54

8.1. Darstellung von N-Nitroso-N-propargyl-harnstoff 54

8.2. Zersetzungen des Propargylnitrosoharnstoffs 57

8.3. Darstellung von Diazopropin 59

8.4. Darstellung von Propinaltosylhydrazon 60

8.5. Die Photolyse des Propinaltosyl-hydrazons in Methanol/$NaOCH_3$ 61

Seite

8.6. Darstellung der Vergleichssubstanzen 62
8.6.1. Propargylmethyläther 62
8.6.2. 1-Methoxy-propadien 63
8.6.3. Propionsäuremethylester 65
8.6.4. 1-Methoxy-propin-1 65
9. Darstellung und Umsetzungen von trans-1.2-Cyclopropyl-bis-N-nitrosomethylurethan 68
10. Das γ-Methylpropargylsystem 70
10.1. Darstellung von N-γ-Methylpropargyl-N-nitrosoharnstoff 70
10.2. Zersetzungen des γ-Methylpropargyl-nitrosoharnstoffs in Methanol/Methylat 72
10.3. Darstellung der Vergleichssubstanzen 72
10.3.1. 1-Methoxy-butin-2 72
10.3.2. 3-Methoxy-butin-1 73
10.3.3. 3-Methoxy-butadien-1,2 74
10.3.4. 3-Methoxy-butadien-1,3 75
10.3.5. n-Buttersäuremethylester 75
11. Das α-Methylpropargylsystem 76
11.1. Darstellung von N-(α-Methylpropargyl)-N-nitrosomethylurethan 76
11.2. Solvolysen und Zersetzungen des α-Methylpropargylsystems 79
11.3. Darstellung des 1-Butin-3-on-tosyl-hydrazons 81
11.4. Die Photolyse des 1-Butin-3-on-tosyl-hydrazons 83
11.5. Darstellung von 3-Diazobutin-1 84
11.6. Darstellung der Vergleichssubstanzen 85
11.6.1. iso-Buttersäuremethylester 85
11.6.2. Kohlensäureäthylmethylester 85
11.6.3. 3-Methyl-1-tosylpyrazol 85
11.6.4. Versuche zur Darstellung von 1-Methoxy-butdien-1,2 86

12. Literaturverzeichnis 90

1. Einleitung und Problemstellung

1.1. Einleitung

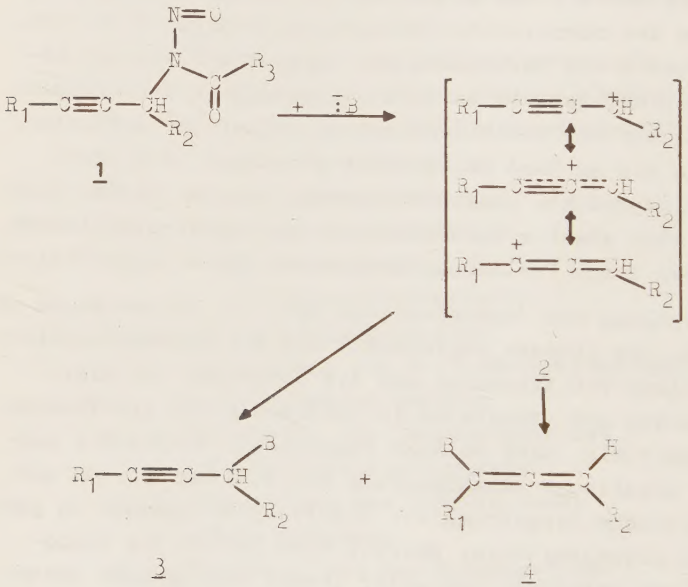
Carboniumionen besitzen ein dreifach substituiertes, einfach positiv geladenes Kohlenstoffatom mit einer sp^2-Hybridisierung. Die Energie und Stabilität der Ionen hängt von der Art der Substituenten ab. Die Lebensdauer kann von Sekundenbruchteilen bis zur Stabilität reichen. Der Nachweis von Carboniumionen hängt stark von der Lebensdauer ab. Handelt es sich um kurzlebige Zwischenstufen, wie sie bei vielen chemischen Reaktionen auftreten, kann man sie an Hand kinetischer Messungen oder durch ihre Folgeprodukte charakterisieren. Dagegen werden langlebige oder stabile Carboniumionen auf spektroskopischem Wege oder durch Isolierung geeigneter Salze identifiziert.[1,2)]

Die Erzeugung von Carboniumionen kann auf vielen Wegen geschehen. Die älteste Möglichkeit ist die säurekatalysierte Spaltung von Alkoholen und die Solvolyse von Alkylhalogeniden und -tosylaten in protischen und aprotischen Lösungsmitteln. Eine weitere Möglichkeit bietet die saure und alkalische Desaminierung von Alkylaminen und die photolytische Zersetzung von Alkyltosylhydrazonen in protischen Lösungsmitteln. Hierbei wird zuerst die Diazoverbindung gebildet, die unter diesen Bedingungen protoniert wird und über das entsprechende Diazoniumion in das Carboniumion zerfällt. Die Bildung des Carbens aus der Diazoverbindung spielt in protonenhaltigen Lösungsmitteln nur eine untergeordnete Rolle, dominiert jedoch bei Verwendung aprotischer Lösungsmittel. In der vorliegenden Arbeit wird die alkalische Desaminierung von verschieden substituierten Propargylaminen, sowie die photolytische Zersetzung der entsprechenden Tosylhydrazone in Methanol/Methylat untersucht.

1.2. Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, durch alkalische Spaltung der entsprechenden Nitrosoharnstoffe und -urethane Propargylkationen zu erzeugen und ihr Verhalten zu untersuchen. Allgemein ergibt sich folgendes Reaktionsschema:

Schema I



1

2

3

4

a) $R_1 = H$, $R_2 = H$, $R_3 = NH_2$

b) $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$, $R_3 = NH_2$

c) $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$, $R_3 = OCH_3$

$\ddot{B} = \ddot{O}CH_3$

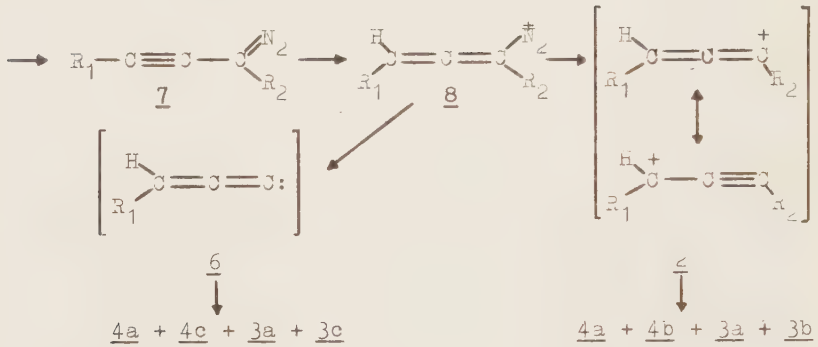
Beim unsubstituierten Propargylsystem 1a und beim α-Methylpropargylsystem 1c könnte weiterhin unter den alkalischen Bedingungen das Ausgangsmaterial 1 oder das Carboniumion 2 ein Proton abgeben, was zu einem Zwitterion/Allencarben 5/6 führen würde.

5 6

Das Carben 6 könnte nun in einer α-Addition ebenfalls die Allenäther 4a und 4c ergeben.
Wird das Acetylenproton durch ein CH_3-Gruppe ersetzt, so kann nur die Propargyl-Allenkationen-Zwischenstufe 2 auftreten. Findet man nun bei den Zersetzungen des γ-Methylpropargylsystems 1b ähnliche Produktverhältnisse wie bei den Zersetzungen des unsubstituierten bzw. α-Methyl-substituierten Systems 1a bzw. 1c, so ist eine Beteiligung des Allencarbens 6a bzw. 6c unwahrscheinlich. Die Untersuchung der Basenabhängigkeiten der Zersetzungen gibt Aufschluß über etwaige Substitutionsreaktionen. Es ist denkbar, daß die Acetylenäther jeweils über eine Sn-2- und die Allenäther über eine Sn2'-Substitution gebildet werden. Tritt dagegen ein "freies Propargylkation" auf, so sollte das Verhältnis der Reaktionsprodukte in allen Fällen von der Basenkonzentration unabhängig sein.
Da bei den Zersetzungen von 1a und 1c in einer Nebenreaktion Propionsäure- und iso-Buttersäuremethylester entstanden, wurden in diesem Falle auch die photolytischen Zersetzungen der entsprechenden Tosylhydrazone des Propinals und des 1-Butin-on-3 untersucht, um auch bei höheren Basizitäten Aussagen über das Verhalten der Carboniumionen machen zu können. Dabei wurde gefunden, daß die intermediär gebildete Diazoverbindung 7 nicht nur, wie üblich, am α-C-Atom sondern auch am γ-C-Atom protoniert werden kann. Im letzteren Falle ergeben sich dann Allendiazoniumionen 8, die ihrerseits wieder in ein Kation 2 bzw. in ein Allencarben 6 zerfallen können.

Für diese Reaktionen ergibt sich folgendes Reaktionsschema:

Schema II



a) $R_1 = R_2 = H$

b) $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$

c) $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$

Aus diesem Schema kann man erkennen, daß bei den Zersetzungen des Propargylsystems 1a zwischen den in Schema I und Schema II formulierten wegen nicht unterschieden werden kann. Beim γ-Methylpropargylsystem erhält man dagegen 3-Methoxy-butin-1 3c und 1-Methoxy-butadien-1,2 4c. Das α-Methylpropargylsystem 1c sollte dann entsprechend 3-Methoxy-butadien-1,2 4b und 1-Methoxy-butin-2 3b ergeben. So kann man auf Grund der Zersetzungen von 1b und 1c das in Schema II formulierte Verhalten der Diazoverbindung untersuchen.

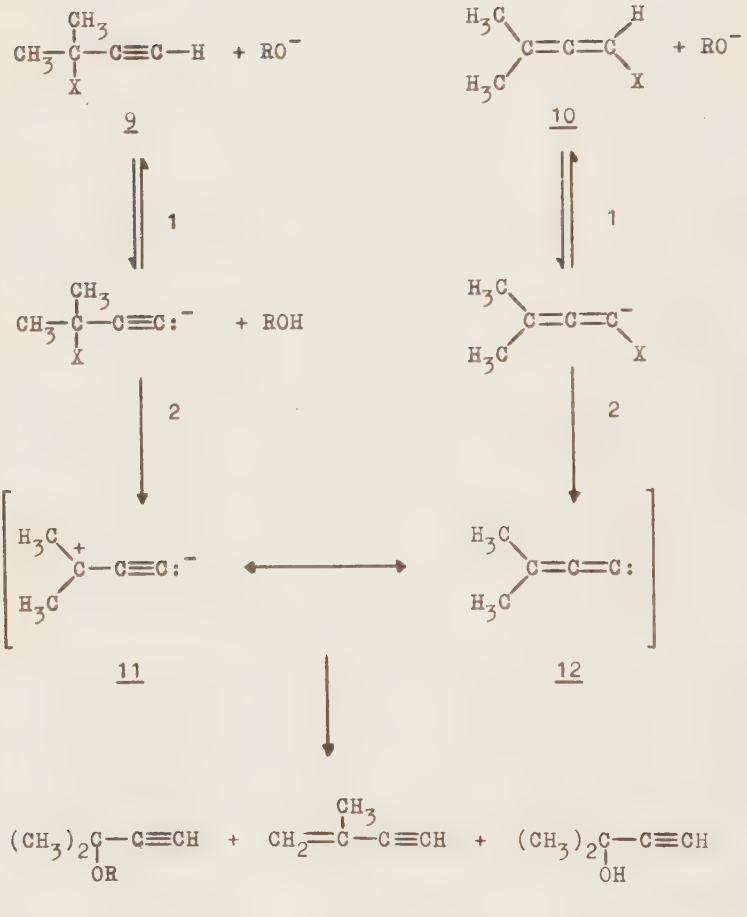
2. Solvolysen von Propargyl- und Allenhalogeniden

2.1. Die Erzeugung von Propargylkationen durch Solvolysen von Propargyl- und Allenhalogeniden.[3-6]

Im Jahre 1922 fanden MEYER und SCHUSTER[7] bei der Reaktion von Propargylalkoholen mit verdünnten Säuren oder Thionylchlorid α,β -ungesättigte Ketone. Diese Ketone mußten primär über die entsprechenden Allenalkohole gebildet worden sein, was auch in späteren Arbeiten nachgewiesen werden konnte[8]. Bei der Reaktion von 3-Hydroxy-3-methyl-butin-1 mit HCl in Anwesenheit von Cu_2Cl_2 und NH_4Cl fanden FAVORSKY und FAVORSKAJA[9] auch das isomere Allenderivat, 1-Chlor-3-methyl-butadien-1,2. HENNION, SHEEHAN und MALONEY[10] konnten aber später zeigen, daß es sich hier um eine Sekundärreaktion im Sinne einer Acetylen-Allenumlagerung mit Cu_2Cl_2 und NH_4Cl als Katalysator handelt. Diese katalytische Isomerisierung wird heute allgemein zur Darstellung von Allenhalogeniden benutzt.[11-13]

Bei kinetischen Untersuchungen der alkalischen Solvolyse in 80% Alkohol von 3-Chlor-3-methyl-butin-1 und 1-Chlor-3-methyl-butadien-1,2 fanden HENNION und MALONEY[14], daß die Reaktion zweiter Ordnung ist. Da bei tertiären Halogeniden Sn2-Reaktionen sehr unwahrscheinlich sind, wurde von ihnen folgender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen:

Schema III



a) X = Cl
b) X = Br

Sie nahmen an, daß in beiden Fällen die Reaktion über eine gemeinsame Stufe, das Zwitterion/Allencarben 11/12, verläuft und daß der erste Schritt, die Ablösung des Protons, geschwindigkeitsbestimmend ist.

SHINER und WILSON[15] konnten aber auf Grund des H-D-Austausches am Propargylsystem zeigen, daß Schritt 1 sehr viel schneller als Schritt 2 erfolgt. Weiterhin fanden sie, daß durch Zusatz von Natriumsalzen in der Reihenfolge $Br^- < Cl^- < NO_3^- \sim ClO_4^-$ die Geschwindigkeit der Reaktion 2.Ordnung vermindert wird. Somit muß angenommen werden, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Ablösung des Halogenidions ist.

Die Solvolyse von 9 in 80% Alkohol ohne Base verläuft dagegen nach einer Reaktion 1.Ordnung. Der quantitative Vergleich der Reaktionsprodukte zeigt, daß die Ausbeuten unter den verschiedenen Bedingungen stark voneinander abweichen. So findet man bei Anwesenheit von Basen folgende Produktverteilung: 13 90%, 14 3%, 15 7%. Bei der Sn1-Reaktion erhielt man dagegen: 13 43%, 14 22%, 15 35%. Dieses Verhalten kann darauf zurückgeführt werden, daß die Zwischenstufen, im ersten Fall das Zwitterion/Allencarben 11/12 und zum Anderen das Carboniumion 16, unterschiedliche Reaktivität und damit Selektivität besitzen.

a 16 b

Das Zwitterion/Allencarben 11/12 ist wesentlich energiearmer als das Carboniumion 16, da die $-C{\equiv}C:^-$-Gruppe die positive Ladung besser stabilisieren kann als die $-C{\equiv}CH$-Gruppe mit ihrem starken -I-Effekt. Bei der neutralen Solvolyse von 10 fand man keine Reaktion, was darauf beruht, daß die Bildung des Carboniumions 16 eine zu große Aktivierungsenergie erfordert. Aus diesen

Befunden kann man entnehmen, daß 16b nur sehr wenig an der Stabilisierung des Resonanzhybrids beteiligt ist. Dieses konnte auch auf Grund der Ionisationspotentiale von Propin und Allen bei massenspektroskopischen Untersuchungen bestätigt werden.[16] Für das Zwitterion/Allencarben 11/12 fand LE NOBLE[17] auf Grund von Messungen des Aktivierungsvolumens bei der alkalischen Solvolyse von tertiären Propargylhalogeniden, daß beide klassischen Grenzformen etwa gleichstark zur Stabilisierung des Resonanzhybrids beitragen.

HARTZLER[18-20] konnte nachweisen, daß bei der Hydrolyse von Propargylhalogeniden wirklich Carbene als Zwischenstufen auftreten müssen. Unter aprotischen Bedingungen setzte er 9a und 9b mit K-tert.-Butylat im Gegenwart von Olefinen um. So erhielt er bei der Reaktion von 9a mit cis- und trans-Buten stereospezifische Additionsprodukte.

9a

Dieses Ergebnis zeigt die große Selektivität des Allencarbens 12, die mit jenen der Halogencarbene vergleichbar ist. Bei Solvolysen von unsubstituierten Propargylhalogeniden in Gegenwart von cis-Buten fand er ebenfalls Allen- und Acetylenkohlenwasserstoffe. So kann man auch hier annehmen, daß intermediär das Allencarben 6 gebildet wurde, obwohl in diesem Falle kein Isotopeneffekt festgestellt werden konnte. Gleiche Ergebnisse wurden auch bei der Reaktion von 1-Brom-3-methyl-butadien-1,2 10c erhalten. Die Selektivität der Carbene aus Allen- und Propargylhalogeniden stimmt ebenfalls

überein. Somit kann man annehmen, daß bei der alkalischen Solvolyse von Propargyl- und Allenhalogeniden die gleiche Zwischenstufe gebildet wird.

SHINER und HUMPHRY[21] konnten zeigen, daß auch die basische Solvolyse von 10a in einer bimolekularen Reaktion verläuft, wobei auch hier die Ablösung des Halogenidions der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Der H-D-Austausch des Allenprotons erfolgt 10 mal so schnell wie die Solvolyse. Sie fanden weiterhin, daß die Solvolysen von 8a und 10a die gleichen Produktverteilungen ergaben.
Eine weitere Bestätigung des von HENNION und MALONEY aufgestellten Reaktionsschemas bringt die Solvolyse von 2-Brom-2-methyl-propin-3. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Solvolyse ist hier etwa 1000 mal schneller als bei den oben beschriebenen Systemen. Hier wird der -I-Effekt der Dreifachbindung durch den +I-Effekt der Methylgruppe abgeschwächt, so daß die Ablösung des Halogenidions wesentlich leichter erfolgen kann.[22,23] Außerdem findet man hier eine Reaktion 1.Ordnung.

In allen diesen Fällen konnten keine Allenmethyl- bzw. -äthyläther unter den Reaktionsprodukten gefunden werden. Diese wurden bisher nur auf anderen Wegen dargestellt.[24,25]

2.2. Substitutionsreaktionen von Propargyl- und Allenhalogeniden

2.2.1. Sn2- und Sn2'-Substitutionen

SHINER und WILSON[22] fanden bei der Solvolyse von 9 in Anwesenheit starker Basen unter Zusatz von Natriumthiophenolat zu 90% den Allen- und zu 10% den Acetylenthiophenyläther. Hier handelt es sich ganz offensichtlich um eine Sn2'-Substitution. Die Solvolyse von 10 unter den gleichen Bedingungen ergab 55% Allen- und 45% Acetylenprodukt. In diesen Fällen konnte kein endständiger Pro-

tonenaustausch nachgewiesen werden, so daß es sich hier um direkte nukleophile Substitutionen im Sinne einer Sn2- bzw. Sn2'-Reaktion handelt. Bei Solvolysen von Allenhalogeniden sind beide Reaktionen etwa gleich günstig, während bei tertiären Propargylhalogeniden fast ausschließlich Sn2'-Substitution erfolgt. Auch die Dehalogenierung von Propargyl- und Allenhalogeniden mit $LiALH_4$ verläuft im gleichen Sinne[26-29].

2.2.2. Sn1-Substitutionen

Nukleophile Substitutionen nach Sn1 findet man bei der neutralen Solvolyse von Propargylhalogeniden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Heterolyse in ein Carboniumion und ein Anion, die zunächst als Ionenpaar vorliegen. Bei Allenhalogeniden findet man unter diesen Bedingungen keine Reaktion. Ist das Acetylenproton durch einen Alkylrest ersetzt, findet man ausschließlich Sn1-Reaktionen, da in diesem Falle die Ausbildung eines Allencarben/Zwitterions 11/12 nicht möglich ist.[23]

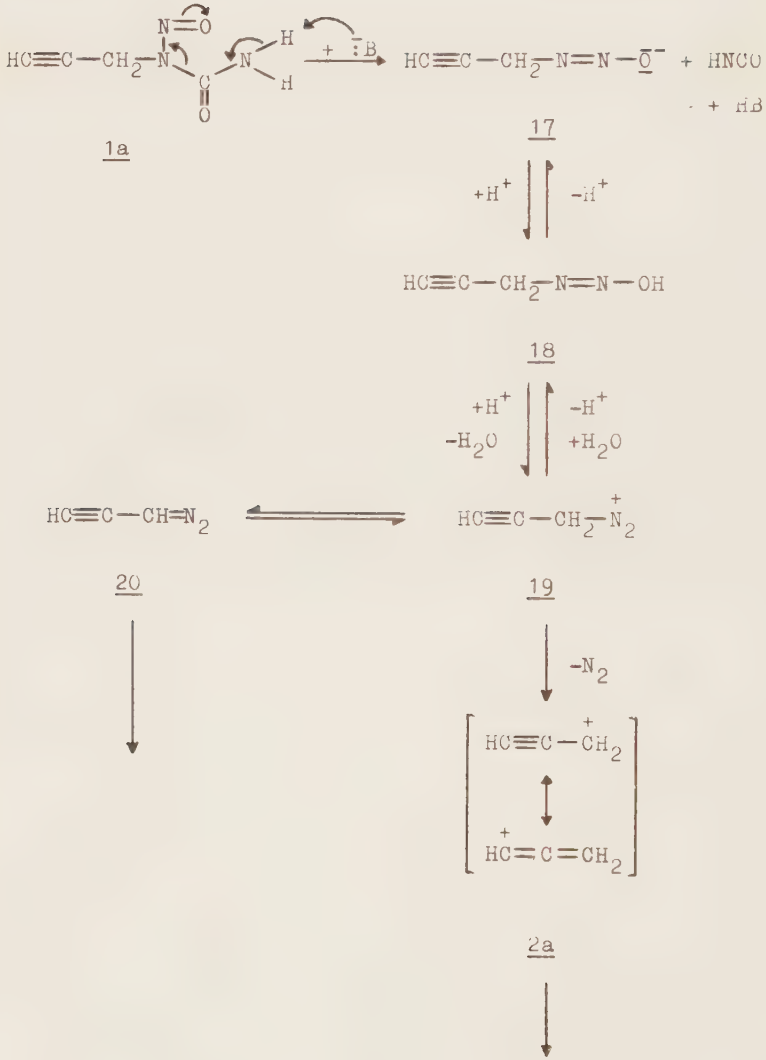
3. Das Propargylsystem

3.1. Die alkalische Spaltung des N-Propargyl-N-nitrosoharnstoffs

3.1.1. Das Propargylkation aus dem Nitrosoharnstoff

Der sichere Nachweis der Propargyl/Allen-Kationen 2a als Zwischenstufe konnte bisher durch Solvolysen geeigneter Propargyl- und Allenhalogenide nicht erbracht werden. So wurde hier die alkalische Spaltung des N-Propargyl-N-nitrosoharnstoffs angewandt, da es nach dieser Methode gelungen war, z.B. das Cyclopropyl- und das Norcarankation nachzuweisen[30-34]. Die Bildung dieser Kationen erfolgt über das entsprechende Diazoniumion als Zwischenstufe[32-34].
Die alkalische Spaltung des Nitrosoharnstoffs zeigt Schema IV:

Schema IV:


HC≡C—CH2—N
N=O
O
H
H
+ :B
HC≡C—CH2—N=N—O⁻ + HNCO
+ HB
1a
17
+H⁺
-H⁺
HC≡C—CH2—N=N—OH
18
+H⁺
-H2O
-H⁺
+H2O
HC≡C—CH=N2
HC≡C—CH2—N2⁺
20
19
-N2
HC≡C—CH2⁺
HC⁺=C=CH2
2a

Die Base greift an der Amidogruppe des Nitrosoharnstoffes 1a an und löst dort ein Proton ab. 1a zerfällt in dem durch die Pfeile angegebenen Sinne in das Diazotatanion 17 und Isocyansäure[35,36]. Unter geeigneten Bedingungen konnte man das Diazotat als Salz isolieren, wie z.B. das 2,2-Diphenylcyclopropyl-diazotat, dessen Hydrolyse die gleichen Reaktionsprodukte ergab wie der Nitrosoharnstoff.[37] Es scheint also, daß das Diazotat eine Zwischenstufe bei der Zersetzungen von Nitrosoharnstoffen ist. Durch Protonierung entsteht im weiteren Verlauf der Reaktion das Diazoniumhydroxid, das mit dem Diazotatanion in einem Säure-Base-Gleichgewicht steht. Daraus bildet sich durch Aufnahme eines weiteren Protons und Abspaltung von Wasser das Diazoniumion 19. In schwach alkalischer Lösung zerfällt es irreversibel unter Abspaltung von N_2 in das entsprechende Carboniumion 2a, wobei nur eine geschätzte Aktivierungsenergie von 3-5 Kcal/Mol erforderlich ist, da im Diazoniumion die zur Ablösung der N_2-Molekel erforderliche Elektronenstruktur bereits weitgehend ausgebildet ist.

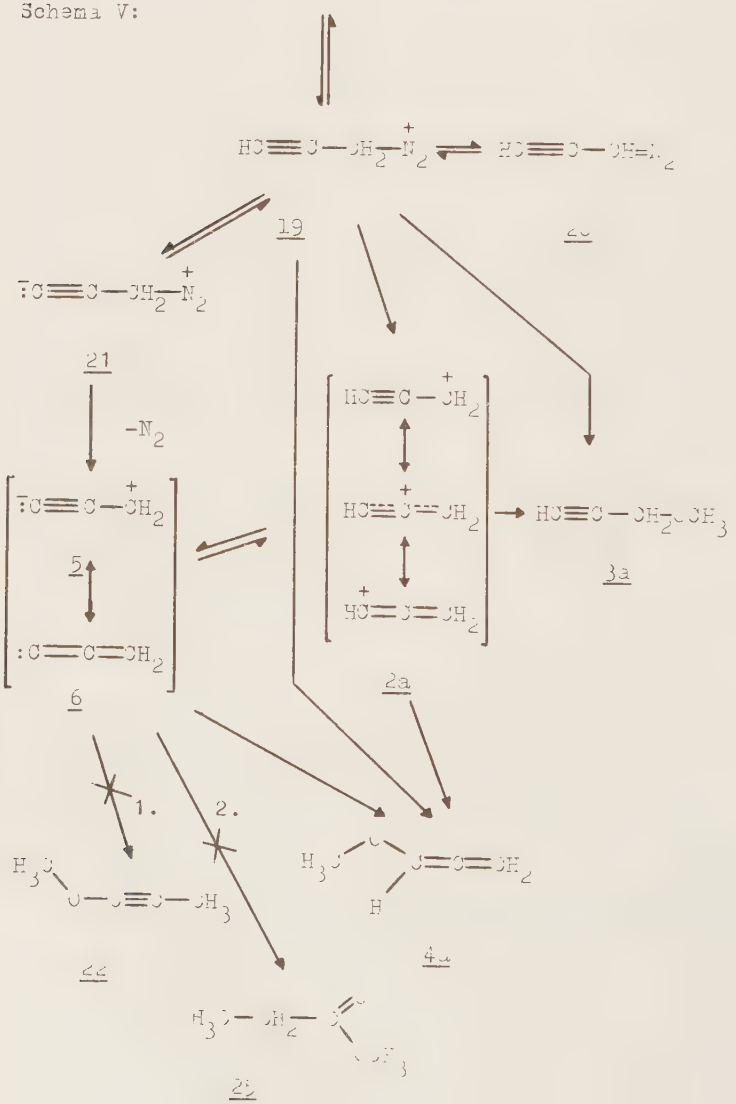
Bei höheren Basizitäten der Lösung tritt dagegen eine zunehmende Deprotonierung zur Diazoverbindung 20 ein. Diazoniumion und Diazoverbindung stellen ein konjugiertes Säure-Base-Paar dar und stehen in einem Gleichgewicht, das sich sehr schnell einstellt[38]. Mit steigendem pH-Wert der Lösung verschiebt sich das Gleichgewicht zu Gunsten der Diazoverbindung 20.

Die Diazoverbindung kann nun ihrerseits unter Abspaltung von N_2 zerfallen. Dabei können nur intermolekulare Reaktionsprodukte auftreten, da hier eine intramolekulare Stabilisierung durch Eliminierung eines Protons nicht möglich ist.
Auf eine weitere Möglichkeit der Reaktion der Diazoverbindung wird im nächsten Kapitel eingegangen.

3.1.2. Reaktionen des Propargyldiazoniumions

Bevor ich auf die Ergebnisse der alkalischen Spaltung des Nitrosoharnstoffs eingehe, möchte ich erst die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten an Hand des Schema V diskutieren.

Schema V:



Das aus dem Diazoniumhydroxid 18 in einer Gleichgewichtsreaktion gebildete Propargyldiazoniumion 19 kann auf verschiedene Weise weiterreagieren. In schwach alkalischer Lösung sollte es unter Austritt einer N_2-Molekel in das mesomeriestabilisierte Propargyl-/Allenkation 2a zerfallen, wobei nicht bekannt ist, in wieweit die zweite mesomere Form, das Allenkation zur Stabilisierung des Resonanzhybrids beiträgt. Daraus werden dann durch Angriff der Base $^-OCH_3$ die Reaktionsprodukte, Propargylmethyläther 3a und Methoxylallen 4a gebildet.

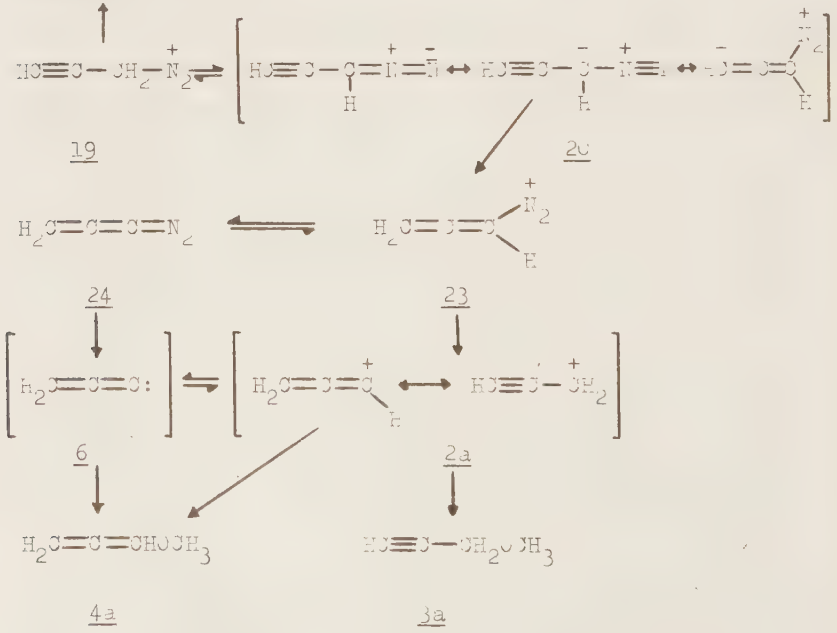
Bei höheren Alkalikonzentrationen dagegen sollte die Ablösung des Acetylenprotons zu einem Diazoniumacetylid-Zwitterion 21 stattfinden. Da es sich hierbei um ein Gleichgewicht handelt, dessen Einstellung sehr rasch erfolgt, wird dieser Schritt wahrscheinlich schon vor der Spaltung des Nitrosoharnstoffs und während der Reaktion zum Diazoniumion erfolgen. Der besseren Übersicht halber wurde in Schema V eine Deprotonierung des Diazoniumions formuliert. L.F.HATCH und V.CHIOLA fanden bei der alkalischen Alkoholyse von Porpargylhalogeniden, daß die Reaktion nur zu 60% abläuft, während 40% Acetylid gebildet wurden.[29] Es ist also anzunehmen, daß unter diesen Bedingungen ebenfalls eine Deprotonierung eintritt. Das Diazoniumacetylid-Zwitterion 21 zerfällt unter Abspaltung von N_2 in ein Resonanzhybrid, dessen mesomere Formen das Zwitterion 5 und das Allencarben 6 sind. Die Zwitterion/Allencarben-Zwischenstufe 5/6 kann auch durch Deprotonierung des Propargyl-/Allenkations 2a entstehen. Aus dem Allencarben 6 kann nun in einer α-Addition von Methanol der Allenmethyläther 4a gebildet werden. Denkbar ist auch eine 1,3 Addition zum 1-Methoxy-propin-1 22, welches aber nicht unter den Reaktionsprodukten gefunden wurde (Weg 1).

Weiterhin ist es denkbar, daß die Endprodukte direkt aus dem Diazoniumion 19 durch nukleophilen Angriff der Base im Sinne einer S_n2- bzw. S_n2' -Reaktion gebildet werden. Wegen der geringen Aktivierungsenergie scheint mir aber der Begriff S_n2 -Reaktion nicht voll anwendbar.

Mit steigendem pH-Wert sollte nun die Bildung der Diazoverbindung 20 begünstigt werden.

Hier ist nun zu diskutieren, in wie weit die Dreifachbindung zur Stabilisierung der Diazoverbindung beiträgt. Es ist anzunehmen, daß auf Grund der elektrophilen Eigenschaften der Dreifachbindung die negative Teilladung nicht nur auf das α-C-Atom beschränkt ist, sondern auch am γ-C-Atom auftritt. Das würde aber eine Protonisierung am γ-C-Atom begünstigen, sodaß hier aus der Diazoverbindung 20 sowohl das Propargyldiazoniumion 19, als auch das Allendiazoniumion 23 gebildet werden können. 23 kann dann seinerseits unter Abspaltung von N_2 zum Allen-/Propargylkation 2a zerfallen oder durch Ablösung des α-Protons unter gleichzeitigem Austritt des Stickstoffs in das Allencarben 6 übergehen, wie es bei Alkendiazoniumionen formuliert wird.[40]

Schema VI:



3.1.3. Spaltung des Propargylnitrosoharnstoffs in Methanol bei niedriger Methylatkonzentration

Zuerst wurde die Zersetzung von 1a in schwach alkalischer Lösung untersucht. Die alkalische Lösung wurde durch eine Suspension von $NaHCO_3$ bzw. Na_2CO_3 in Methanol hergestellt, wobei sich folgende Gleichgewichte einstellten:

$$HCO_3^- + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3O^- + H_2CO_3$$

$$CO_3^{2-} + 2CH_3OH \rightleftharpoons 2\ CH_3O^- + H_2CO_3$$

Durch die geringe Basenstärke von HCO_3^- und CO_3^{2-} ist eine geringe Methylatkonzentration gegeben.

In diese Methylatlösung wurde unter Rühren bei Zimmertemperatur eine methanolische Lösung von Propargylnitrosoharnstoff getropft. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle 1: Zugabe von Propargylnitrosoharnstoff (2 mMol) in CH_3OH zu CH_3OH + $NaHCO_3$ bzw. CH_3OH + Na_2CO_3.

Ansatz	Base	b) 3a	4a	4a / 3a	Ausbeute c)
1	a) $NaHCO_3$	66,9	11,3	0,163	78
2	a) Na_2CO_3	48,8	22,3	0,465	71

a) Suspension von $NaHCO_3$ bzw. Na_2CO_3 in Methanol
b) Alle aufgeführten Werte sind Absolutausbeuten in %
c) Gesamtausbeute in %

Wie Tabelle 1 zeigt, wurden bei dieser Zersetzung nur Propargylmethyläther 3a und Allenmethyläther 4a erhalten. Die Gesamtausbeute nimmt mit steigender Alkalikonzentration ab, was darauf zurückzuführen ist, daß das Gleichgewicht von Diazoniumion 19 und Diazoverbindung 20 in Richtung auf 20 verschoben wird. Dieses Verhalten stimmt mit dem bei der Zersetzung anderer Nitrosoharnstoffe gefundenen überein[41].

Bemerkenswert ist, daß mit steigender Alkalikonzentration das Verhältnis von 4a zu 3a stark zunimmt, d.h. daß die Bildung von Propargylmethyläther zu Gunsten von Allenmethyläther vermindert wird. Aus dieser Alkaliabhängigkeit kann man folgern, daß die Reaktion nicht oder nur in einem geringen Maße über ein "freies Propargylkation" verläuft, denn in diesen Falle sollten die Produktverhältnisse konstant bleiben. Weiterhin ist auszuschließen, daß unter diesen Bedingungen eine Isomerisierung des Propargyläthers in den Allenäther eintritt. Alle in dieser Richtung gemachten Versuche verliefen negativ.

Wie läßt sich nun dieses Ergebnis erklären? Es besteht einmal die Möglichkeit, daß schon unter diesen Bedingungen die Zwitterion/Allencarben-Zwischenstufe 5/6 erreicht wird und das Allencarben in einer α-Addition mit Methanol zu 4a reagiert. Damit wäre der starke Anstieg des Allenäthers zu erklären. Allerdings konnte diese Reaktion bisher bei der Alkoholyse von Propargylhalogeniden nicht beobachtet werden. Dort wurde ausschließlich Propargylmethyläther gefunden.

Weiterhin könnte hier eine Substitution nach dem S_n2'-Mechanismus vorliegen. Es ist bekannt, daß Acetylene unter alkalischen Bedingungen leicht Alkoholationen addieren, wobei Vinyläther erhalten werden. Es ist aber wenig wahrscheinlich, daß die Erhöhung des Faktors 2 der Ausbeute an Allenäther allein auf Grund einer S_n2'-Substitution erfolgt ist. Dazu sind die Unterschiede der Basizität zu gering.

Somit muß hier eine Beteiligung der Diazoverbindung und ihrer Folgereaktionen, wie sie in Schema VI formuliert wurden, berücksichtigt werden. Nur die Beteiligung des Allencarbens kann das Auftreten größerer Mengen Allenäthers hinreichend erklären.

3.1.4. Spaltung des Propargylnitrosoharnstoffs in Methanol bei hohen Methylatkonzentrationen

Bei den folgenden Zersetzungen wurden die Methylatlösungen vorgelegt. Nach dem Zutropfen der methanolischen Propargylnitrosoharnstofflösung war die Gesamtlösung 0,5 n, bzw. 1,0 m, bzw. 1,5 n an Methylat (entsprechend 4,8 und 12 mMol $NaOCH_3$ pro 2 mMol Propargylnitrosoharnstoff). Während des Zutropfens färbte sich die Lösung tief rotbraun. Die Färbung hellte sich erst mit fortschreitender Zersetzung auf. Daraus ergibt sich, daß in der Reaktionslösung auch die Diazoverbindung vorgelegen haben muß. Die Reaktionszeit betrug jeweils 16 Stunden. Die Stickstoffausbeute entsprach der berechneten Menge.

Die Ergebnisse der Reaktion zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2:

Ansatz	Base	a) 3a	4a	25	4a/3a	b) Ausbeute
4	c) $NaOCH_3$, 0,5n	20,5	9,8	69,0	0,48	39
4a	+ 10mMol H_2O	25,0	10,7	46,3	0,42	42
4b	+ 25mMol H_2O	22,0	10,9	4,2	0,49	37
5	$NaOCH_3$, 1,0n	7,5	4,0	1,0	0,53	11,5
6	$NaOCH_3$, 1,5n	7,0	4,0	-	0,61	11

a) Alle unter den Reaktionsprodukten aufgeführten Werte sind Absolutausbeuten in %
b) Gesamtausbeute in %
c) Die Normalitätsangaben beziehen sich auf die Gesamtlösung nach Zugabe des Nitrosoharnstoffs

Wie Tabelle 2 zeigt, tritt bei der Zersetzung unter hohen Methylatkonzentrationen neben den beiden erwarteten Produkten als Hauptprodukt Propionsäuremethylester 25 auf. Betrachtet man zuerst einmal das Verhältnis von Allenäther 4a zu Propargyläther 3a, so sieht man, daß das Verhältnis mit steigender Alkalikonzentration ebenfalls steigt. Die Steigerungsrate ist aber nicht mehr so ausgeprägt wie bei den Zersetzungen mit $NaHCO_3$. Auf Grund dieser Abhängigkeit scheint einer Beteiligung des "freien Propargylkations" nur eine untergeordnete Bedeutung zuzukommen. Weiterhin ist zu bemerken, daß

die Gesamtausbeute stark abnimmt, was aber nicht allein auf die Bildung der Diazoverbindung und deren intermolekulare Reaktionsprodukte zurückzuführen ist. Wie die Ansätze 4a und 4b zeigen, sinkt die Ausbeute an Propionsäuremethylester mit steigendem Wassergehalt der Lösung bei gleicher Alkalikonzentration. Das führt den Schluß zu, daß der Ester, der primär gebildet worden sein muß, während der Reaktion und bei der Aufarbeitung verseift wurde. Die Ausbeute an 2a und 2b sowie deren Verhältnis bleibt konstant.

Durch die Verseifung des Esters wird auch die Tatsache erklärt, daß bei den Ansätzen 5 und 6 kein Ester mehr gefunden werden konnte.

Bei Versuchen mit kürzeren Reaktionszeiten und gleichen Methylatkonzentrationen konnte noch Propionsäuremethylester in größeren Mengen nachgewiesen werden. Die folgende Tabelle gibt die Ausbeuten an Ester wieder.

Tabelle 3

Ansatz	Base	a) 25	b) Ausbeute
7	c) $NaOCH_3$, 0,5n	84	100
8	$NaOCH_3$, 1,0n	30,5	46,2
9	$NaOCH_3$, 1,5n	3,0	14

Fußnoten a-c) siehe unter Tabelle 2

Es zeigt sich also, daß bei den Umsetzungen des Nitroso-harnstoffs in stark alkalischer Lösung [illegible] der Propionsäure-methylester 15 als Hauptprodukt entsteht.

Es sind nun prinzipiell zwei Wege denkbar, wobei der Ester gebildet werden kann. Als erstes soll hier die Bildung von 15 aus dem bei höheren Methylalkoholkonzentrationen entstehenden Allencarben diskutiert werden. Das Allencarben 9 könnte in einer 1,2-Addition mit dem bei der Reaktion entstehenden Wasser reagieren. Dabei entsteht intermediär Methylketen, welches mit dem Lösungsmittel sofort den Propionsäuremethylester 15 bildet. Für diesen Weg spricht, daß der Ester nicht bei Umsetzungen mit NaOH, und $Ba(OH)_2$, gebildet wird. Einer möglichen Beteiligung des Allencarbens widerspricht aber der vergleichbar hohe Anteil von Allenäther bezogen auf den Propargyläther in den Umsetzungen bei niedrigen und hohen Methylalkoholkonzentrationen.

Auch die Ansätze 44 und 45 sprechen gegen diesen Weg. Die Zugabe von Wasser sollte zu einer Erhöhung der Ausbeute an Ester führen, weil man ja annimmt, daß der [illegible] eine Addition von H_2O [illegible] an das Carben ist. Bei diesen Ansätzen bleibt aber die Ausbeute an Ätherprodukten konstant, wie man aus Tabelle 4 entnehmen kann. Es wurde weiterhin die Möglichkeit erwogen, daß der Nitrosoharnstoff mit dem Carben reagieren könnte. Versuche unter Ausschluß von [illegible] und Luftfeuchtigkeit erbrachten aber die gleichen Ergebnisse wie Ansatz 4.

Somit kann man ausschließen, daß der Ester über das Allencarben bzw. das Propargylkation entsteht.

Bei der Umsetzung der Propargylnitrosoharnstoffe, die aus der [illegible] in der üblichen Weise dargestellt wurde, in [illegible] analog Ansatz 4 findet man nur Propargyl- und Allenmethyläther. Somit [illegible] der Ester in einer [illegible] durch die [illegible] des

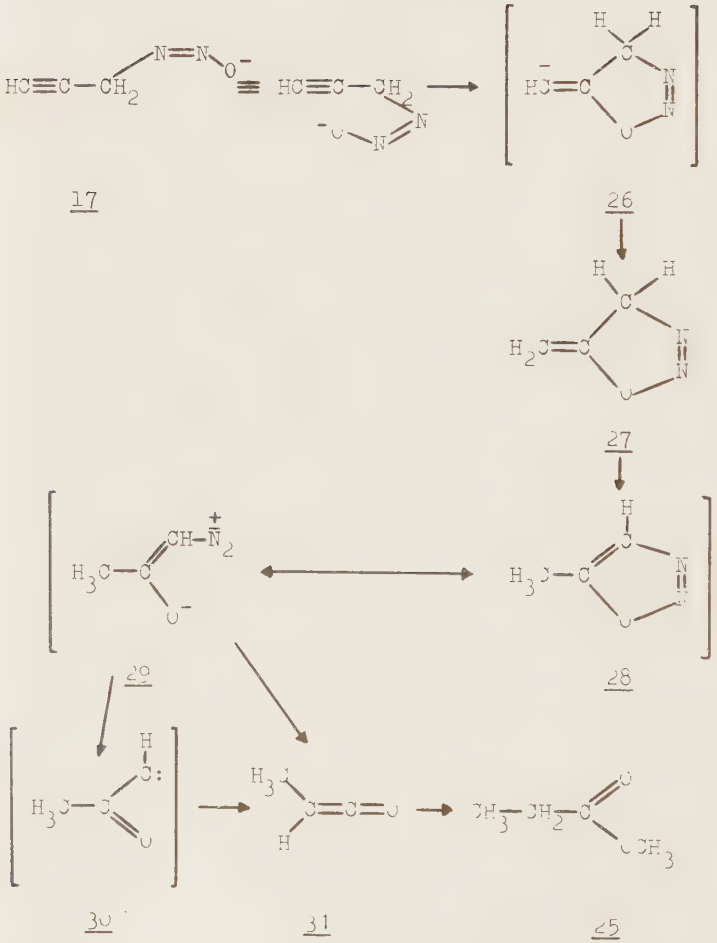
Rolle spielen, da es sehr instabil und kurzlebig ist. Der entscheidende Faktor bei der Bildung des Esters dürfte in der Konzentration des Diazotatanions liegen. Diese ist nur bei hohen Methylatkonzentrationen hoch. So ist es verständlich, daß der Ester nur bei Zersetzungen unter diesen Bedingungen gebildet werden kann.

Wie ist nun das Entstehen des Propionsäuremethylesters aus dem Diazotatanion zu erklären?

Bei der Umsetzung von Diphenylacetylen mit N_2O fanden G.D.BUCKLEY und W.J.LEVY[42], daß primär 4,5-Diphenyl-1,2,3-oxydiazol gebildet wurde, das als Valenzisomeres des α-Diazodesoxybenzoins aufgefaßt werden kann. Die thermische Zersetzung dieser Verbindung wurde von SCHROETER[43] untersucht. Er fand, daß unter Stickstoffabspaltung das entsprechende Diphenylketen gebildet wurde, welches mit Methanol abgefangen werden konnte.

In einer ähnlichen Reaktion könnte hier das Propargyldiazotatanion in einer intramolekularen Addition an die Dreifachbindung über analoge Zwischenstufen zum Methylketen und weiter zum Propionsäuremethylester reagieren. Schema VII gibt den möglichen Reaktionsverlauf wieder.

Schema VII:



Betrachtet man ein Modell des Diazotatanions, so sieht man, daß sich das Sauerstoffatom durch Drehung des N=N-O$^-$ -Restes um die C-N-Achse über das β-C-Atom des Propargylrestes legen kann. Diese Anordnung beinhaltet gleichzeitig die für intramolekulare Reaktionen günstige Fünfringstruktur. Unter Knüpfung einer C-O-Bindung kommt man zu einem Carbanion 26, welches sofort mit dem Lösungsmittel zur entsprechenden Methylenverbindung 27 reagiert. Unter Einfluß der Base erfolgt die Isomerisierung der Doppelbindung zum 4-Methyl-1,2,3-oxadiazol 28. Unter Ringöffnung erhält man ein Zwitterion 29, das entweder über ein Ketocarben 30 oder direkt in einem synchronen Prozeß im Sinne einer Wolff-Umlagerung in das Methylketen 31 übergeht. Das instabile Methylketen reagiert sofort mit dem Lösungsmittel zum Propionsäuremethylester.

Dieser Mechanismus stimmt gut mit den beobachteten Ergebnissen überein. So muß das Diazotatanion eine relativ lange Lebensdauer besitzen, damit das Molekül die zur Reaktion entscheidende Anordnung einnehmen kann. Die Wechselwirkung der Elektronenhülle des Sauerstoffs mit der Dreifachbindung bewirkt das Auftreten einer negativen Teilladung am γ-C-Atom. Die Protonierung an dieser Position sollte schon aus sterischen Gründen begünstigt sein.

Interessant ist, daß diese Reaktion schon bei Zimmertemperatur abläuft, während man bei der Oxydation mit N_2O_4 und Addition von Basen an Alkine hohe Temperaturen und Drucke benötigt.

Es wurde weiterhin untersucht, ob eine Beteiligung des entsprechenden Diazoketons vorliegt. Dazu wurde Diazoaceton mit Methanol/Methylat behandelt. Unter diesen Bedingungen war aber das Diazoaceton stabil, da weder eine N_2-Entwicklung noch das Auftreten von Propionsäuremethylester beobachtet werden konnten. Somit kann ausgeschlossen werden, daß das Diazoketon eine Zwischenstufe bei der Bildung des Esters darstellt.

Die in Schema VII formulierte Methylenverbindung 27 sollte im neutralen bis schwach sauren Bereich stabil sein. Behandelt man eine Alkinnitrosoverbindung bei tiefen Temperaturen und neutralisiert anschließend, so sollte kein Ester im Pentanauszug gefunden werden. In diesem Falle wurden N-(α-Methylpropargyl)-N-nitrosomethyl- und -äthylurethan bei -60°C in 0,5 n $NaOCH_3$ zersetzt. Nach dreistündigem Rühren bei dieser Temperatur, wurde mit festem $NaHSO_4$ neutralisiert und anschließend die Lösung mit Pentan ausgezogen. Erst beim Neutralisieren und Auftauen war eine geringe Stickstoffentwicklung zu bemerken. Die Analyse erbrachte neben sehr wenig 3-Methoxybutin-1 nur den durch die Spaltung des Urethans gebildeten Äthylmethyl- bzw. Dimethylkohlensäureester. Der bei diesem System zu erwartende iso-Buttersäuremethylester wurde nicht gefunden.

Es wurde weiterhin versucht, einen direkten Nachweis der Methylenverbindung 27 auf Grund von HNMR-Daten zu erbringen. Es wurden im NMR-Röhrchen Zersetzungen von α-Methylpropargylnitrosoäthylurethan in CH_3OH/CH_3ONa und von α-Methylpropargylnitrosomethylurethan in CD_3OH/CD_3ONa bei Temperaturen zwischen 0 und -40°C ausgeführt, wobei gleichzeitig das HNMR-Spektrum aufgenommen wurde. Allerdings überdeckten die Signale des Lösungsmittels in beiden Fällen den Bereich, in dem die olefinischen Protonen zu erwarten gewesen wären. Auch eine Abnahme bzw. ein Verschwinden des Signales für das Acetylenproton konnte nicht eindeutig festgestellt werden. In allen diesen Fällen konnte nur das Auftreten des Kohlensäureesters an Hand des Signales für die OCH_3-Gruppe nachgewiesen werden. Ein direkter Nachweis für das intermediäre Auftreten der Methylenverbindung konnte aber nicht erbracht werden.

3.1.2. Zersetzungen des trans-1,2-Cyclopropyl-bis-N-nitrosomethylurethans in Methanol/Methylat

Bei Zersetzungen der Cyclopropylnitrosoharnstoffe und -urethane bei hohen Methylatkonzentrationen wurde als Hauptprodukt Allen gefunden, das als intramolekulares Reaktionsprodukt des Cyclopropylcarbens aufzufassen ist. Geht man nun vom Bisnitrosoharnstoff bzw. -urethan aus, so sollte intermediär das Allendiazotatanion auftreten. Da bekannt ist, daß bei mit elektronenziehenden Gruppen substituierten Allenen nukleophile Additionen am mittleren C-Atom auftreten, könnte das Allendiazotatanion hier ebenfalls in der in Schema VII angegebenen Weise reagieren[5,45]. Daneben ist zu erwarten, daß auch Propargyl- und Allenmethyläther entsteht, die über das Allendiazoniumion gebildet werden.
Die Zersetzungen ergaben aber keines der drei erwarteten Produkte. Sie wurden sowohl in Methanol mit Na_2CO_3 analog Ansatz 2 als auch in 0,5 n $NaOCH_3$ analog Ansatz 4 ausgeführt. Eine Erklärung für das Ausbleiben der Produkte könnte eine unvollständige Nitrosierung des Bisurethans sein. Es ist aus vielen Fällen bekannt, daß Bisnitrosoverbindungen nur in sehr geringen Ausbeuten erhalten werden. Das nach der Nitrosierung erhaltene gelblichgrüne Öl zersetzte sich bei Zimmertemperatur sehr rasch unter Abspaltung von nitrosen Gasen. In einem Falle wurde die entwickelte Stickstoffmenge bei der Zersetzung gemessen. Es wurden 65 % der berechneten Menge erhalten, wobei die molare Menge des zur Nitrosierung eingesetzten Urethans und 100 % Umsatz zugrunde gelegt wurden. Somit kann das Ausbleiben der erwarteten Produkte nicht nur auf eine unvollständige Nitrosierung zurückgeführt werden. Die bei der Zersetzung aufgetretenen Substanzen wurden nicht weiter untersucht, so daß über einen Reaktionsmechanismus keine Aussagen gemacht werden können.

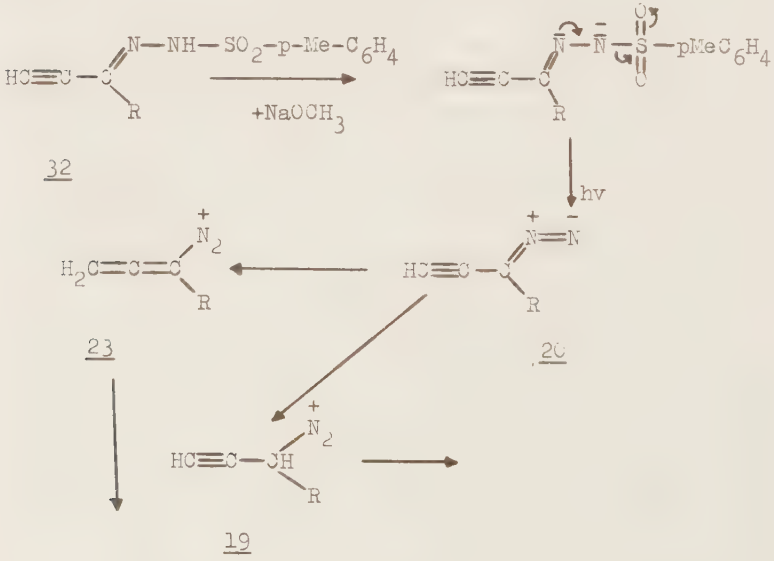
3.2. Die photolytische Zersetzung des Propinaltosylhydrazons in Methanol/Methylat

3.2.1. Darstellung der Diazoverbindung aus dem Tosylhydrazon

Wie schon erwähnt, wurde bei der Zersetzung des Diazopropins in Methanol/Methylat kein Propionsäuremethylester gefunden. So bietet sich hier die Möglichkeit, ausgehend von der Diazoverbindung, das Verhalten und die Reaktionen der Propargyldiazoverbindung 20 bzw. des Propargylkations 2a bei hohen Methylatkonzentrationen ohne störende Nebenreaktionen zu untersuchen.

Die Spaltung des Tosylhydrazons gibt Schema VIII wieder:

Schema VIII:



Diese Methode wird allgemein zur Untersuchung von Carbenreaktionen angewandt, wobei die Belichtungen in aprotischen Lösungsmitteln stattfinden. Die Belichtungen in protischen Lösungsmitteln führen weitgehend zu Carboniumionenreaktionen[44].

3.2.2. Die Belichtung des Propinaltosylhydrazons in Methanol mit steigender Basenkonzentration

Es wurden jeweils 2 mMol Propinaltosylhydrazon in 8 ml abs. Methanol, in denen vorher je 2,4,8 und 12 mMol Na gelöst wurden, bei 18-20°C belichtet. Als Standard wurde jeweils 1 mMol Allylmethyläther zugefügt. Die Stickstoffausbeute war quantitativ. Die einzelnen Belichtungen waren nach etwa zwei Stunden beendet.
Tabelle 4 gibt die Ergebnisse der photolytischen Zersetzung des Propinaltosylhydrazons wieder.

Tabelle 4

Ansatz	Base	b) 4a	3a	$\frac{4a}{3a}$	Ausbeute[c]
10	a) $NaOCH_3$, 0,25n	32,5	67,5	0,482	53,5
11	a) $NaOCH_3$, 0,5 n	37,9	63,0	0,54	64,0
12	a) $NaOCH_3$, 1,0 n	38,5	61,5	0,6[illegible]	58,5
13	a) $NaOCH_3$, 1,5 n	35,5	64,5	0,55[illegible]	63,0

a) Es wurden in jeweils 8,0 [illegible] der entsprechenden Lösungen 2 mMol Tosylhydrazon belichtet.

Vergleicht man die Werte, die bei der photolytischen Zersetzung des Tosylhydrazons gefunden wurden, mit denen der Zersetzung des Nitrosoharnstoffs (Tabelle 2), so findet man, daß das Verhältnis von Propargyl- zu Allenmethyläther (4a:3a) gut übereinstimmt. Mit zunehmender Basizität ist eine schwache Zunahme an Allenmethyläther zu bemerken, wobei die Belichtung mit 1,5 n $NaOCH_3$ etwas herausfällt. Die Gesamtausbeuten sind relativ niedrig, was darauf schließen läßt, daß ein Teil der Diazoverbindung durch intermolekulare Nebenreaktionen anderweitig reagiert. Betrachtet man die Zersetzungen und die Belichtungen zusammen, so kann man einmal aussagen, daß die Bildung des Allenäthers nur in sehr geringem Maße über das "freie Propargylkation" verlaufen sein kann. Aber auch eine S_n2'-Reaktion ist wenig wahrscheinlich, denn dann sollte ein kontinuierlicher Anstieg der Ausbeute an 4a auftreten. Das sprunghafte Ansteigen des Allenmethyläthers bei Ansatz 2 deutet dagegen auf die oben diskutierte Beteiligung der Diazoverbindung und des daraus entstehenden Allencarbens hin. Das Auftreten des Allencarbens erklärt auch die unerwartet hohen Ausbeuten an Allenmethyläther.

J.COLLIN und F.P.LOSSING[16] haben auf Grund massenspektroskopischer Messungen aus den Ionisationspotentialen von Propin und Allen berechnet, daß Δ H für das Allenkation um etwa 100 Kcal/Mol höher liegt als das Δ H für das Propinkation. Berücksichtigt man diese Tatsache, so wäre bei einer Beteiligung des "freien Propargylkations" Allenäther nur in untergeordnetem Maße zu erwarten.

Die oben erhaltenen Ergebnisse geben noch keinen Aufschluß darüber, ob das Allencarben über den in Schema V oder den in Schema VI formulierten Weg gebildet wird. Diese Frage soll im Folgenden bei den Zersetzungen des γ-Methyl und α-Methylpropargylsystems untersucht werden.

4. Das γ-Methylpropargylsystem

4.1. Die alkalische Spaltung des N-(γ-Methylpropargyl)-N-nitrosoharnstoffs

4.1.1. Bildung und Verhalten des γ-Methylpropargylkations

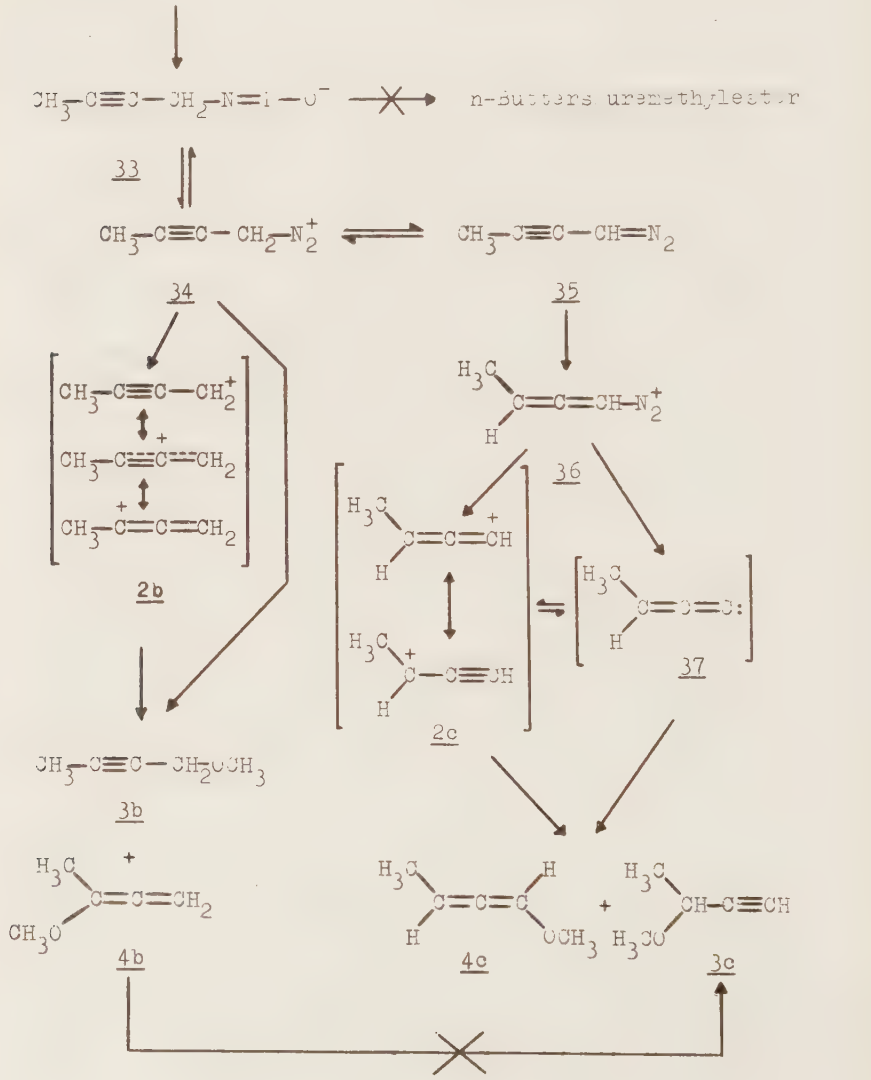
Bei den Zersetzungen des unsubstituierten Propargylsystems konnte gezeigt werden, daß die Bildung des Allenmethyläthers 4a vornehmlich über das Allencarben erfolgt. Dieses Allencarben konnte nun einmal aus dem Propargyldiazoniumion 19 und zum anderen durch Protonierung des Diazopropins am γ-C-Atom zum Allendiazonium-ion 23 und dessen anschließenden Zerfall gebildet werden. In beiden Fällen ergaben sich gleiche Reaktionsprodukte. Bei den Zersetzungen des γ-Methylpropargylnitrosoharnstoffs 1b ist die Bildung einer Zwitterion/Allencarben-Zwischenstufe 5/6 analogen Stufe nicht möglich. Es ist also zu erwarten, daß die Ausbeute an 3-Methoxy-butadien-1,2 4b wesentlich geringer ist.

Möglich dagegen ist die Bildung des γ-Methylallencarbens 37 durch Protonierung des 1-Diazo-butin-2 35 am γ-C-Atom. Als Reaktionsprodukte sind in diesem Falle das 1-Methoxybutadien-1,2 4c und 3-Methoxy-butin-1 3c zu erwarten. So gibt dieses System die Möglichkeit, das in Schema VI formulierte Verhalten der Diazoverbindung zu untersuchen. Schema IX gibt die Reaktionsmöglichkeiten des γ-Methylpropargylsystems wieder.

Der Mechanismus der Spaltung von 1b ist der gleiche wie unter 3.1. beschrieben. Das Diazoniumion steht in einem Säure-Base-Gleichgewicht mit der Diazoverbindung 35, wobei sich mit steigendem pH-Wert der Lösung das Gleichgewicht in Richtung auf 35 verschiebt. Das Diazoniumion zerfällt unter Austritt von N_2 in das mesomeriestabilisierte γ-Methylpropargylkation 2b, aus dem die Endprodukte 3b und 4b gebildet werden. Die Diazoverbindung

kann zum γ-Methylallendiazoniumion reagieren, aus dem entweder über ein mesomeriestabilisiertes Kation 2c oder über das γ-Methylallencarben 37 die Produkte 3c und 4c gebildet werden können.

Schema IX



4.1.2. Die alkalische Spaltung des γ-Methylpropargylnitrosoharnstoffs in Methanol mit steigender Methylatkonzentration

Die Zersetzung des Nitrosoharnstoffs 1b wurde unter den gleichen Bedingungen wie beim unsubstituierten Propargylnitrosoharnstoff durchgeführt. Bei den Zersetzungen unter geringen Methylatkonzentrationen ($NaHCO_3$ und Na_2CO_3) färbte sich die Lösung nur schwach orange, während beim Zutropfen in die konzentrierten Methylatlösungen die Reaktionsmischung tief rotbraun wurde. Die Färbung hellte sich erst mit fortschreitender Zersetzung auf. Die Reaktionszeit betrug jeweils 16 Stunden. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5: Zugabe von γ-Methylpropargylnitrosoharnstoff (2 mMol) in Methanol zu $CH_3OH/NaOCH_3$

Ansatz	1	2	3	4	5
Base	a) $NaHCO_3$	a) Na_2CO_3	b) $NaOCH_3$ 0,5 n	b) $NaOCH_3$ 1,0 n	b) $NaOCH_3$ 1,5 n
4c ? + 3c	c) 0,3	1,1	1,4	2,0	3,0
4b	7,7	6,5	4,4	4,6	4,1
3b	76,0	73,5	64,5	70,5	65,5
4b / 3b	0,101	0,089	0,069	0,065	0,063
Ausbeute	86	81	76	77	73

a) Suspension von $NaHCO_3$ bzw. Na_2CO_3 in Methanol

b) Die Normalitätsangaben beziehen sich auf die Gesamtlösung nach Zugabe der Nitrosoharnstofflösung

c) Alle unter den Reaktionsprodukten aufgeführten Werte sind Absolutausbeuten in %

d) Gesamtausbeute in %

Wie Tabelle 5 zeigt, entsteht erwartungsgemäß 1-Methoxybutin-2 3b als Hauptprodukt und der zugehörige Allenäther, 3-Methoxy-butadien-1,2 4b, nur in geringem Maße. Das Verhältnis von 4b : 3b nimmt mit steigender Basizität zuerst stark und dann langsamer ab. Dieses Verhalten mag seinen Grund im +I-Effekt der γ-ständigen Methylgruppe haben, so daß bei höheren Alkalikonzentrationen Sn2-Substitutionen gegenüber Sn2'-Substitutionen begünstigt werden. Die Bildung des Allenäthers 4b könnte auf dem Vorliegen des "freien Carboniumions" beruhen. In diesem Fall sollte durch den +I-Effekt der Methylgruppe der Anteil des α-Methyl-allencarboniumions bei der Stabilisierung des Resonanzhybrids begünstigt sein. Die Ergebnisse zeigen auch im Vergleich mit dem unsubstituierten Propargylsystem, daß dort die Bildung des Allenäthers 4a in großem Maße über das Allencarben erfolgen muß.

Weiterhin findet man hier neben den erwarteten Produkten noch zwei Substanzen, die im vorliegenden Falle leider nicht getrennt bestimmt werden konnten. Es handelt sich einmal um 3-Methoxy-butin-1 3c und sehr wahrscheinlich um 1-Methoxy-butadien-1,2 4c. Das Auftreten dieser Substanzen erklärt sich durch die Protonierung der Diazoverbindung wie sie in Schema VI formuliert wurde. Eine Isomerisierung des 3-Methoxy-Butadien-1,2 4b in den entsprechenden Butinäther 3c kann auf Grund von Blindversuchen ausgeschlossen werden. Wie man aus den Ausbeuten von 3c und 4c ersieht, ist die Protonisierung am γ-C-Atom nur in geringem Maße erfolgt. Dieses Verhalten kann wiederum auf Grund des +I-Effektes der Methylgruppe er-

klärt werden. Bei einer Zersetzung in 0,5 n $NaOCH_3$, die nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden abgebrochen wurde, konnte das Verhältnis von 3-Methoxy-butin-1 3c zu 1-Methoxy-butadien-1,2 4c bestimmt werden. Es betrug mindestens 1:2, woraus zu ersehen ist, daß die Bildung des Allenäthers 4c bevorzugt ist. Dieses kann nur auf intermediäre Bildung des γ-Methylallencarbens 37 beruhen.

Die oben beschriebene Zersetzung wurde ausgeführt, um nachzuweisen, daß bei diesem System nicht der entsprechende n-Buttersäuremethylester entsteht. Da ja bei längeren Reaktionszeiten eine Verseifung des Esters eintritt, wurde die Reaktion schon nach zwei Stunden abgebrochen, wobei etwa 90% der berechneten Stickstoffmenge erhalten wurden. Die Lösung war noch tief rotbraun. Auch bei diesem Ansatz wurde kein Ester gefunden. Das bedeutet, daß bei den Zersetzungen des γ-Methylpropargylnitrosoharnstoffs 1b kein n-Buttersäuremethylester entsteht. Wie Schema VII zeigt, ist der erste Schritt die Addition des Sauerstoffanions an die Dreifachbindung, wobei intermediär ein Carbanion gebildet wird. In diesem Falle müßte aber das Carbanion sehr energiereich sein, da es sich hier um ein sekundäres Alkencarbanion handelt, während beim unsubstituierten Propargylsystem ein primäres Alkenanion auftritt. Dieses sollte eine wesentlich niedrigere Energie besitzen, wie der Vergleich dieser Anionen mit den gesättigten primären und secundären Anionen zeigt.

Die Zersetzungen dieses Systems haben also gezeigt, daß einmal die Bildung des unsubstituierten Allenäthers bei den Zersetzungen von 1a über ein Allencarben verläuft. Zum anderen ist das Auftreten von 3c und 4c nur über eine γ-Protonierung der Diazoverbindung mit anschließender Bildung des Methylallencarbens 37 zu erklären. Weiterhin ist das Fehlen des entsprechenden Esters ein indirekter Beweis für den in Schema VI formulierten Reaktionsmechanismus.

5. Das α-Methylpropargylsystem

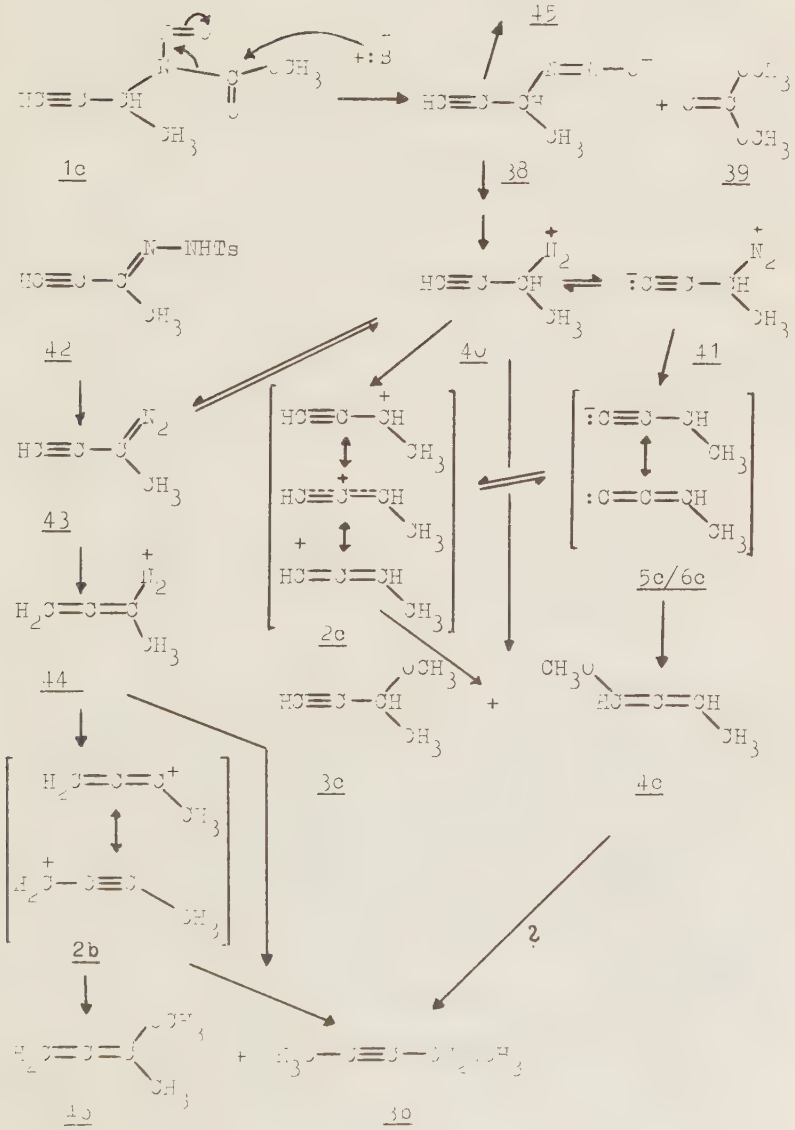
5.1. Die alkalische Spaltung des N- (α-Methylpropargyl)-N-nitrosomethylurethans

5.1.1. Bildung und Verhalten des α-Methylpropargylkations

Da es sich bei dem 3-Amino-butin-1 um ein sekundäres Amin handelt, mußte in diesem Falle das N-Nitrosomethylurethan 1c zur Reaktion eingesetzt werden, da die entsprechenden Harnstoffe nicht nitrosiert werden können. Die Spaltung des Nitrosourethans erfolgt durch Angriff der Base an der Carbonylgruppe, wobei das Diazotatanion 38 und ein Kohlensäurediester entsteht. Hier wurde die Spaltung in Methanol vorgenommen, so daß Kohlensäuredimethylester erhalten wurde.
Den Zerfall des Nitrosourethans und das Verhalten des α-Methylpropargyldiazoniumions 40 zeigt Schema XI.
Das Diazotatanion 38 zerfällt in das α-Methyldiazoniumion 39 oder kann auf dem in Schema VII formulierten Wege zum iso-Buttersäuremethylester 45 reagieren. Aus dem Diazoniumion 39 bildet sich unter Abspaltung einer N_2-Molekel das mesomeriestabilisierte Propargylkation 2c. Die Beteiligung des Allenkations an der Stabilisierung des Resonanzhybrids sollte in diesem Falle aber noch geringer sein als bei den anderen Systemen, da es sich bei dem entstehenden α-Methylpropargylkation um ein sekundäres Ion handelt, welches bekanntlich gegenüber primären Ionen wesentlich energieärmer ist. Weiterhin besteht die Möglichkeit wie beim unsubstituierten System, daß das Acetylenproton abstrahiert wird, wodurch es zur Ausbildung des Zwitterions/Allencarbens 5c/6c kommt, welche analog den Zersetzungen von 1a größere Mengen des entsprechenden Allenäthers, 1-Methoxy-butadien-1,2 4c, liefern sollte. Das Diazoniumion 40 steht mit der Diazoverbindung 43 im Gleichgewicht. Auch hier ist nun

Schema 1 a

iso-Buttersäuremethylester



wieder die unterschiedliche Protonierung der Diazoverbindung zu diskutieren. Eine γ-Protonierung, die hier auf Grund der α-ständigen Methylgruppe besonders günstig sein sollte, führt zum α-Methylallendiazoniumion 44. Sein Zerfall führt zum α-Methylallenkation, das eine mesomere Form des δ-Methylpropargylkations 2b darstellt. Tritt eine δ-Protonierung auf, sollte man in diesem Falle hauptsächlich 1-Methoxy-butin-2 3b erwarten und 3-Methoxy-butadien-1,2 4b sollte nur in sehr geringen Mengen auftreten. Das Auftreten eines Allencarbens ist in diesem Falle nicht möglich, da das Diazoniumion 44 bzw. das Kation 2b an der α-Stellung substituiert sind.

Die Äther 3b bzw. 4b können aus 44 auch durch nukleophile Substitution im Sinne einer Sn2'- bzw. Sn2-Reaktion gebildet werden.

5.1.2. Die alkalische Spaltung des α-Methylpropargylnitrosomethylurethans bei niedriger und hoher Methylatkonzentration

Die Zersetzungen wurden unter den gleichen Bedingungen wie beim unsubstituierten Propargylsystem durchgeführt. Neben der Spaltung des Nitrosourethans 1c in einer Suspension von $NaHCO_3$ und Na_2CO_3 in Methanol wurde nur noch die Reaktion in 0,5n $NaOCH_3$-Lösung vorgenommen. Alle Zersetzungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. Die Reaktionszeit betrug jeweils 16 Stunden. Die Ausbeuten an Stickstoff betrugen etwa 80% der berechneten Menge.
Die Ergebnisse zeigt Tabelle 6:

Tabelle 6

Ansatz	Base	c) 4c	3c	3b	4b	Ausbeute
1	$NaHCO_3$ a)	14,4	77,5	8,1	-	63
2	Na_2CO_3 a)	12,0	79,0	9,0	-	63,5
3	$NaOCH_3$ b) 0,5n	-	7,5	-	92,5	64

a) Suspension von $NaHCO_3$ bzw. Na_2CO_3 in Methanol

b) Die Normalitätsangabe bezieht sich auf die Gesamtlösung nach Zugabe der Nitrosourethanlösung

c) Alle unter den Reaktionsprodukten aufgeführten Werte sind Relativausbeuten in %

d) Gesamtausbeute in %

Wie Tabelle 6 zeigt, findet man bei den Zersetzungen von α-Methyl-propargylnitrosomethylurethan 1c als Hauptprodukt 3-Methoxy-butin-1 3c und eine Substanz, bei der es sich vermutlich um 1-Methoxy-butadien-1,2 4c handelt, neben 1-Methoxy-butin-2 3b. Das Auftreten des Allenäthers 4c konnte nicht eindeutig bewiesen werden, da seine Darstellung nicht gelang. Das IR-Spektrum des CCl_4-Auszuges der Reaktionslösung zeigt jedoch eine Bande bei 1942 cm^{-1}. Für den unsubstituierten Allenäther 4a findet man nach gleichen [illegible] eine Bande bei [illegible] cm^{-1}. Diese Substanz [illegible] bei den Zersetzungen des γ-Methyl-propargylnitrosomethylurethans 1b und bei den [illegible] auf. Somit ist es sehr wahrscheinlich, daß es sich bei dieser Substanz um den Allenäther 4c handelt. Die Ausbeuten liegen bei den Ansätzen 1 und 2 [illegible]. [illegible]

mit den vorher erhaltenen Ergebnissen, [illegible] hier annehmen, [illegible] intermediäres Auftreten des γ-Methylallencarbens 6c geknüpft ist. Es ist verständlich, daß bei diesem System das Verhältnis von Allenäther zu Butinäther nicht so hoch liegt, da hier auch ein energiegünstiges sekundäres α-Methylpropargylkation gebildet werden kann.

Neben diesen beiden Äthern entsteht weiterhin das 1-Methoxy-butin-2 3b, das aus dem α-Methylallendiazoniumion 44 gebildet worden sein muß. Aus diesem Ion ist die Bildung eines Allencarbens nicht möglich, so daß hier das Diazoniumion in das entsprechende Kation 2b zerfallen muß und erst aus dieser Stufe reagieren kann. So ist es verständlich, daß ausschließlich der Butinäther gebildet wird, da ja der Beitrag des Allenkations zur Stabilisierung des Resonanzhybrids sehr gering ist, wie die Ergebnisse der Zersetzung des γ-Methylpropargylnitrosoharnstoffs 16 zeigen. Allerdings kann auch eine Isomerisierung des 1-Methoxy-butadien-1,2 4c in den entsprechenden Butinäther 30 nicht völlig ausgeschlossen werden, da keine Kontrollversuche möglich waren. Auf Grund der vorherigen Ergebnisse sollte diese Reaktion jedoch unwahrscheinlich sein.

Bei den Zersetzungen von 1c unter hohen Methylatkonzentrationen erhält man als Hauptprodukt den iso-Buttersäuremethylester 45. Da dieses System ein freies Acetylenproton besitzt, kann im Primärschritt, wie in Schema VII beschrieben, das energieärmere Alkencarbanion gebildet werden, was ja beim γ-Methylpropargylsystem nicht möglich war. Außerdem zeigt das Auftreten von Iso-Buttersäuremethylester, daß die Reaktion über ein Ketocarben und eine Wolff-Umlagerung erfolgen muß.

5.2. Die Photolyse des 1-Butin-3-on-tosylhydrazons in Methanol

5.2.1. Darstellung und Verhalten der α-Methylpropargyl-diazoverbindung

Wie die Zersetzungen des Nitrosourethans 1c zeigt, entsteht bei hohen Alkalikonzentrationen als Hauptprodukt iso-Buttersäuremethylester. Die Bildung dieses Esters kann man durch die Zersetzung der Diazoverbindung umgehen. So wurde auch hier dieser Weg gewählt, um das Verhalten des α-Methylpropargylkations bei hohen Alkalikonzentrationen zu untersuchen.
Die Bildung der Diazoverbindung erfolgte analog Schema VIII. Das weitere Verhalten der Diazoverbindung zeigt Schema X.

5.2.2. Die photolytische Zersetzung des 1-Butin-3-on-tosylhydrazons in Methanol mit steigender Basenkonzentration

Es wurden jeweils 2 mMol 1-Butin-3-on-tosylhydrazon in 8 ml Methanol, in denen vorher je 2,4,8 und 12 mMol Na gelöst wurden, bei 18-20°C belichtet. Als Standard wurden nach der Belichtung jeweils 0,1 ml einer 1 molaren Lösung von n-Buttersäuremethylester in Pentan zugegeben. Die Reaktion war nach etwa 2 Stunden beendet, wobei die Stickstoffausbeuten zwischen 20 und 30% der berechneten Menge betrug.
Die Ergebnisse dieser Reaktionen zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7

Ansatz	1	2	3	4
Base mMol Na	2	4	8	12
a) 4b	-	Spur	2,7	4,7
4c	2,5	4,0	5,5	9,8
3c	10,0	9.4	8,8	5,9
3b	87,5	86,6	83,0	79,6
Ausbeute b)	18,5	26	22	31
Ausbeute c)	74	79	73,5	85

a) Alle aufgeführten Werte sind Relativausbeuten in %
b) Absolutausbeute in %
c) Absolutausbeute in % bezogen auf die entwickelte Stickstoffmenge

Aus den oben angeführten Ergebnissen kann man ersehen, daß die primär gebildete Diazoverbindung 43 fast ausschließlich am γ-C-Atom protoniert wird. Dieses führt zur Bildung des α-Methylallendiazoniumions 44, welches in der in Schem. X formulierten Weise die Endprodukte

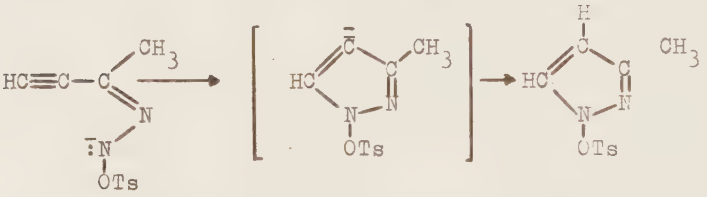
bildet. Als Hauptprodukt findet man, in Übereinstimmung mit den Zersetzungen des γ-Methylpropargylsystems 1b, 1-Methoxy-butin-2 3b. Der zugehörige Allenäther tritt erst in größeren Mengen bei hohen Methylatkonzentrationen auf. Diese Basenabhängigkeit läßt sich dadurch erklären, daß bei hohem pH-Wert der Lösung das primär entstehende Allendiazoniumion im Sinne einer Sn2-Reaktion direkt substituiert wird. Auch die Bildung des 1-Methoxy-butin-2 sollte hauptsächlich über eine Sn2'-Substitution erfolgt sein, da bei einer Ionenreaktion auch bei niedrigen Basenkonzentrationen Allenäther 4b auftreten müßte. Eine Sn2'-Substitution sollte auf Grund der Allen-Acetylen-Umlagerung in diesem Falle begünstigt sein.

Mit zunehmender Basizität der Lösung wird die Reaktion der Diazoverbindung immer unselektiver. Der Anteil der α-Protonierung nimmt zu, wie man aus der Summe der Ausbeuten an 3c + 4c ersehen kann, da diese Produkte nur über das Diazoniumion 2c gebildet werden können. Unter diesen Bedingungen wird das Na-Salz des Acetylenrestes gebildet. Damit entfällt eine Beteiligung der Dreifachbindung an der Stabilisierung der Diazoverbindung und es kann nur eine α-Protonierung eintreten.

Interessant ist das Verhältnis von 4c : 3c, das mit steigendem pH-Wert stark zunimmt. Die hohen Ausbeuten an 4c, deuten auf eine Beteiligung des γ-Methylallencarbens 6c hin. Allerdings können auch Substitutionsreaktionen nicht ausgeschlossen werden.
Auffallend bei den Photolysen ist der geringe Umsatz. So findet man nur 20-30% der berechneten Menge Stickstoff. Bei der Behandlung des Tosylhydrazons mit verd. NaOH zeigte sich, daß es sich anfangs löste, aber nach kurzer Zeit fiel ein weißer Niederschlag aus. Auf Grund von IR- und HMMR-Spektren sowie der CHN-Analyse konnte er als 3-Methyl-1-tosylpyrazol charakterisiert werden. Bei längerem Einwirken von NaOH wurde der Tosylrest verseift. Belichtungen dieser Verbindung unter den oben beschriebenen Bedingungen ergaben keine Reaktionsprodukt-

te, so daß die Bildung der gefundenen Äther über das 3-Methyl-1-tosylpyrazol 46 ausgeschlossen werden kann.
Die Bildung dieser Verbindung erfolgt durch nukleophile Addition des Stickstoffanions an die Dreifachbindung.

Schema XI:



46

Wie man aus den Gesamtausbeuten entnehmen kann, wird die Tendenz zu dieser Nebenreaktion geringer, je stärker basisch die Lösung ist. Der Grund dafür liegt vermutlich darin, daß unter diesen Bedingungen mehr Acetylid gebildet wird, welches eine Reaktion in dieser Weise nicht mehr zuläßt.

Um diese Nebenreaktion zu umgehen, wurde weiterhin versucht, die Diazoverbindung durch trockene Pyrolyse des Na-Salzes des Tosylhydrazons im Vakuum darzustellen und sie unter den üblichen Bedingungen zu zersetzen. Dieses gelang leider nicht, da bei etwa 60°C spontane Zersetzung und Polymerisation eintrat.

5.2.3. Solvolysen des p-Toluolsulfonsäure-1-butin-3-yl-esters in H_2O/Aceton und Methanol/$NaOCH_3$

Während man bei den alkalischen Desaminierungen neben den Acetylenalkoholen auch die entsprechenden Allenäther findet, ergaben die Solvolysen des p-Toluolsulfonsäure-1-butin-3-yl-esters in H_2O/Aceton mit $BaCO_3$ und in Methanol/$NaOCH_3$ ausschließlich 1-Butin-3-ol bzw. 3-Methoxy-butin-1. Eine Solvolyse in H_2O/Methylat wurde mit einem Unterschuß an $BaCO_3$ durchgeführt. Hier konnte in geringer Menge Acrolein nachgewiesen werden, wie es auch nach MEYER und SCHUSTER[7] zu erwarten war.

6. Zusammenfassung

6.1. Das Propargylsystem

Bei der alkalischen Spaltung des N-Propargyl-N-nitroso-harnstoffs wurden Propargyl- und Allenmethyläther (3a und 4a) im Verhältnis von etwa 2:1 gefunden. Das weist auf ein intermediäres Auftreten des Zwitterions/Allencarbens 5a/6a hin. Die Beteiligung eines "freien Propargylkations" ist nur von untergeordneter Bedeutung. Die Basenabhängigkeit bei der Bildung der Endprodukte zeigt weiterhin, daß auch nukleophile Substitutionen des Diazoniumions 19 im Sinne einer Sn2- bzw. Sn2'-Reaktion stattfinden.
Die Bildung des Propionsäuremethylesters 25 bei hohen Methylatkonzentrationen erfolgt über eine intramolekulare nukleophile Addition des Diazotatanions an das mittlere C-Atom des Propargylrestes. Intermediär entsteht ein primäres Alkencarbanion 26, welches weiter zum 4-Methyl-1,2,3-oxydiazol 28 reagiert. Der Zerfall dieser Verbindung führt über das Ketocarben 30 zum Methylketen 31, welches sofort mit dem Lösungsmittel zum Ester reagiert.
Die photolytische Zersetzung des Propinaltosylhydrazons kann keinen Aufschluß über eine etwaige γ-Protonierung der Diazoverbindung 2b zum Allendiazoniumion 23 geben, da sowohl bei der α- wie bei der γ-Protonierung die gleichen Reaktionsprodukte entstehen.

6.2. Das γ-Methylpropargylsystem

In diesem Fall beträgt das Verhältnis von 1-Methoxy-butin-2 3b zu 3-Methoxy-butadien-1,2 4b etwa 16:1. Hier ist das Auftreten eines Allencarbens nicht möglich, so daß die Bildung der Endprodukte über ein γ-Methylpropargylkation 2b wahrscheinlich ist. Gleichzeitig fin-

det aber auch eine Sn2- bzw. Sn2'-Substitution statt, wie dem aus der Struktur der Endprodukte entnehmen kann.
Das Auftreten von 3-Methoxy-butin-1 3c und 1-Methoxy-butadien-1,2 4c beweist die γ-Protonierung der Diazoverbindung. Der Anteil dieser Reaktion ist aber durch den +I-Effekt der Methylgruppe gering.
Das Auftreten von n-Buttersäuremethylester konnte hier nicht beobachtet werden. Diese Tatsache steht im Einklang mit dem in Schema VII formulierten Reaktionsweg, da in diesem Falle ein sekundäres Alkencarbanion auftreten müßte.

6.3. Das α-Methylpropargylsystem

Die alkalische Spaltung von 1c ergibt bei niedrigen Basenkonzentrationen ein Verhältnis von 3-Methoxy-butin-1 3c und 1-Methoxy-butadien-1,2 4c von 6:1, das bei höheren pH-Werten noch kleiner wird. Somit erfolgt die Bildung von 4c im wesentlichen über das γ-Methylallencarben. Allerdings ist hier der Anteil des Allenäthers geringer als beim Propargylsystem, da das Diazoniumion in ein energiegünstiges sekundäres Kation 2c zerfallen kann.
Die photolytische Zersetzung des Tosylhydrazons ergibt im wesentlichen 1-Methoxy-butin-2 3b neben wenig 3-Methoxy-butadien-1,2 4b. Beide Äther leiten sich vom γ-Methylpropargylsystem 1b ab und ihr Auftreten zeigt, daß die Diazoverbindung fast ausschließlich am γ-C-Atom protoniert wird, wobei intermediär das α-Methylallendiazoniumion entsteht. Die Basenabhängigkeit zeigt, daß die Bildung der Endprodukte in großem Maße über eine Sn2'- bzw. Sn2-Substitution erfolgt. Weiterhin entsteht direkt aus dem Tosylhydrazon 3-Methyl-1-tosylpyrazol.
Die Umsetzungen von 1c bei hohen Methylatkonzentrationen ergaben fast ausschließlich iso-Buttersäuremethylester. Hier kann, wie beim Propargylsystem, intermediär ein energiegünstiges primäres Alkencarbanion gebildet werden. Gleichzeitig ergibt sich daraus, daß der Bildung des [illegible] vorausgegangen sein muß.

B. EXPERIMENTELLER TEIL

7. Physikalische Methoden

7.1. Spektroskopische Messungen

Infrarot-Spektren wurden auf einem Beckmann IR-8, sowie Perkin-Elmer "Infracord" und Perkin-Elmer IR-521 aufgenommen.
Kernresonanzspektren wurden in verschiedenen Lösungsmitteln mit Tetramethylsilan als inneren Standard an einem Varian A-60-Gerät ausgeführt.

7.2. Analysen und Schmelzpunktsbestimmungen

Die Elementaranalysen (C,H,N) wurden im Hause von Herrn Dr.Klamberg ausgeführt.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte an einem Mikroheiztisch der Firma C.Reichert, Wien. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

7.3. Gaschromatographische Bedingungen

Für die gaschromatographische Analyse und die präparative Abtrennung der Substanzgemische wurden folgende Geräte und Säulen benutzt:

7.3.1. Qualitative und quantitative Analyse:

a) Perkin-Elmer F6
Säule: 4m Kupfersäule Ø 4 mm; 15% Tetraäthylenglykoldimethyläther (TGL) auf Chromosorb W (60/100 mesh)
Durchfluß: 88 ml/min
Trägergas: Wasserstoff
Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
Temperatur: 45°C

b) Perkin-Elmer F7
Säule: 4m Kupfersäule Ø 4 mm, 15% Tetraethylenglykoldimethyläther (TGE)
Durchfluß: 92 ml/min.
Trägergas: H_2
Detektor: WLD
Temperatur: 55°C

c) Perkin-Elmer F7
Säule: 2m Kupfersäule Ø 4 mm; 15% Trikresylphosphat (TKP) auf Chromosorb W
Durchfluß: 80-90 ml/min.
Trägergas: H_2
Detektor: WLD
Temperatur: 40-80°C

d) Perkin-Elmer F7
Säule: 1,5 m Kupfersäule Ø 4 mm; 15% Fraktonitril auf Kieselgur
Durchfluß: 80 ml/min.
Trägergas: H_2
Detektor: WLD
Temperatur: 45°C

7.3.2. Präparative Gaschromatographie

Die präparativen Trennungen wurden auf einem Gaschromatographen (GC-I, Eigenbau des hiesigen Chemischen Institutes) ausgeführt.

a) Säule: 2m Stahlsäule Ø 20 mm; 15% Trikresylphosphat (TKP) auf Kieselgur.
Eingangsdruck: 0,4 atm.
Trägergas: Helium
Detektor: WLD
Temperatur: 50°C

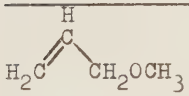
b) Säule: 2m Stahlsäule Ø 20 mm; 15% Fraktonitril auf Kieselgur.
Eingangsdruck: 0.55 atm.
Trägergas: Helium

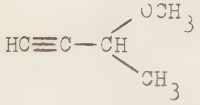
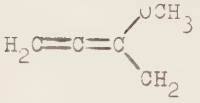
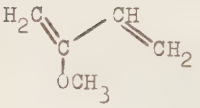
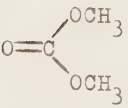
Detektor: WLD
Temperatur: 25°C

7.4.0. Retentionszeiten der auftretenden Substanzen

Bei der Bestimmung der Retentionszeiten t_R wurde die Zeit zu Grunde gelegt, die vom Einspritzen bis zum Beginn des jeweiligen Peaks verstrichen war.
Unter den verschiedenen Säulen und Bedingungen ergaben sich für die auftretenden Substanzen folgende Retentionszeiten t_R in min.:

Tabelle XII

Substanz	4m TGL Bed.:3.1.a)	4m TGL Bed.:3.1.b)	2m TKP Bed.:3.1.c) 50°/92 ml/min
	5,05	17,5	4,9
$H_2C{=}C{=}CHOCH_3$	8,4	29,9	7,05
$HC{\equiv}C{-}CH_2OCH_3$	16,65	59,3	10,2
$CH_2CH_3COOCH_3$	18,65	-	17,5
Methanol	-	36,8	-

Substanz	2m TKP Bed.:3.1.c) 80°C/90ml/min	2m TKP Bed.:3.1.c) 75°C/80ml/min	1,5m Traktionitril Bed.:3.1.d)
	4,85	5,05	4,95
	6,20	6,65	2,85
	6,2o	6,65	4,25
$CH_3CH{=}C{=}CHOCH_3$	4,85	5,o5	4,25
$(CH_3)_2CHCOOCH_3$	-	9,5	5,65
$H_3CC{\equiv}C{-}CH_2OCH_3$	14,85	16,35	15,o5
Benzol	8,9	-	6,5
	-	9.5	10,3

Substanz	2m TKP	2m TKP	1,5m Fraktonitril
$CH_3CH_3CH_2COOCH_3$	-	14,3	9,4
Toluol	-	21,25	13,5

7.5.0. Quantitative Auswertung der Gaschromatogramme

Alle Substanzen wurden anhand ihrer Retentionszeiten im Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. Soweit dieses nicht möglich war, wurden sie gaschromatographisch präparativ aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt und durch IR-, HNMR-Spektren sowie durch C,H-Analyse charakterisiert.

Diese Ausbeuten wurden anhand der Peakflächen bestimmt, die sich aus Höhe x Halbwertsbreite des Peaks ergaben. Zur Eichung dienten Blindproben, die molare Mengen der Endprodukte (100% Umsatz entsprechend) und dem Standard (1 mMol) wie bei den Umsetzungen enthielten. Diese Blindproben wurden wie die entsprechenden Zersetzungen behandelt und aufgearbeitet und daraus der Faktor zur Umrechnung auf vergleichbare Peakflächen bestimmt.

Als Standardsubstanzen dienten für das Propargylsystem:

Allylmethyläther
für das γ-Methylpropargylsystem:
Benzol
für die Belichtungen des α-Methylpropargylsystem:
n-Buttersäuremethylester
für die Zersetzungen der Nitrosourethane des α-Methylpropargylsystems: Toluol.

8.0.0. Das Propargylsystem

8.1.0. Darstellung von N-Nitroso-N-propargylharnstoff

8.1.1. Propargylbromid[46,47]

Zu einer auf 0°C gekühlten Mischung von 127 g (2,19 Mol) Propargylalkohol und 27 g Pyridin werden unter kräftigem Rühren 215 g PBr_3 (0,76 Mol), die mit 1,2 ml Pyridin versetzt sind, zugetropft. Nach beendetem Zutropfen erhitzt man noch 1 Stunde auf dem Wasserbad und destilliert dann auf dem Ölbad das Propargylbromid ab. Über Nacht wird über K_2CO_3 getrocknet und dann erneut destilliert.

Ausbeute: 150 g Propargylbromid (1,26 Mol) = 57% d.Th.
= [illegible] d.Lit.

Kp.: 85°C Lit.Kp: 84°C

8.1.2. Propin-2-yl-(1)-hexaminiumbromid[47]

Zu einer Lösung von 176,5 g (1,26 Mol) Urotropin in 1450 ml Chloroform werden 150 g (1,26 Mol) Propargylbromid gegeben. Nach etwa einer Stunde erstarrt der gesamte Kolbeninhalt unter Selbsterwärmung zu einer kristallinen Masse, die nach einem Tag abgesaugt und an der Luft getrocknet wird.

Ausbeute: 271 g (1,04 Mol) = 83% d.Th. = 86% d.Lit.
Fp: 195°C Lit.Fp: 196-7°C

8.1.3. Propargylaminhydrochlorid[47,48]

Zu 271 g (1,04 Mol) Propin-2-yl-(1)-hexaminiumbromid gibt man eine gekühlte Mischung von 600 ml abs. Äthanol und 325 ml konz. HCl. Man erhitzt vorsichtig unter N_2-Atmosphäre eine Stunde lang auf 60°C. Danach wird das gebildete Ammonchlorid abfiltriert und das gebildete Acetat im Vakuum bei 35°C abgezogen. Man fügt noch zweimal je ein Gemisch von 100 ml konz. HCl und 260 ml abs. Äthanol hinzu,

filtriert jeweils erneut das Ammonchlorid ab und engt schließlich die Lösung bei 35°C im Vakuum auf ein Volumen von etwa 350 ml ein. Danach wird auf 0°C gekühlt und erneut das Ammonchlorid abfiltriert. Dann fügt man bei 0°C tropfenweise unter kräftigem Rühren 650 ml 5n NaOH zu. Die Lösung soll danach einen pH-Wert von 12 zeigen. Man schüttelt das gebildete Propargylamin zehnmal mit 50-100 ml Äther aus und trocknet die vereinigten Ätherextrakte über Na_2SO_4. Dann wird unter Kühlen im Eisbad eine Stunde lang ein kräftiger Strom von trockenem HCl-Gas eingeleitet. Dabei scheidet sich das rohe Hydrochlorid ab, das in 70 ml Methanol gelöst und mit 1,5 l Äther wieder ausgefällt wird.
Es wurden 16,5 g (0,18 Mol) Propargylaminhydrochlorid als schwach gelbliche Kristalle erhalten.
Ausbeute: 17% d.Th.
Fp : 175°C Lit. Fp: 178-9°C

8.1.4. Propargylharnstoff[49,50]

Eine Lösung von 10,3 g (0,11 Mol) Propargylaminhydrochlorid in 50 ml Wasser wurde mit einer Lösung von 20 g (0,24 Mol) KOCN in 50 ml Wasser versetzt und mit 2n NaOH auf pH 8 gebracht. Sodann wurde die Lösung langsam auf 100°C erhitzt und 5 min am Sieden gehalten. Beim Abkühlen fielen weiße Kristalle aus, die abgesaugt und einmal aus siedendem Essigester umkristallisiert wurden. Die Mutterlauge wurde bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Essigester über Nacht extrahiert. Dabei wurde noch einmal die gleiche Menge an Propargylharnstoff erhalten.
Ausbeute: 9,0 g (0,89 Mol) = 81% d.Th.
Fp: 129-130°C Lit.Fp: 128-9°C

IR-Banden in KBr: 3450, 3350, 3210, 3095, 2935, 1650, 1605, 1560, 1415, 1365, 1340, 1280, 1141, 1110, 925, 875, 776, 690, 670, 648 cm^{-1}

8.1.5. N-Nitroso-N-propargylharnstoff analog 51)

9,8 g (0,1 Mol) Propargylharnstoff wurden in 40 ml Wasser gelöst und auf 0° gekühlt. Dazu gibt man eine auf 0° gekühlte Lösung von 6,0 ml konz. H_2SO_4 und 10 ml H_2O. Nun wird langsam unter kräftigem Rühren und Kühlung in einem Eis-Kochsalz-Bad eine Lösung von 8,0 g (0,12 Mol) $NaNO_2$ in 25 ml H_2O zugetropft. Der ausgefallene Propargylnitrosoharnstoff wird abgesaugt und mit wenig Eiswasser gewaschen. Nach dem Trocknen über P_2O_5 im Vakuum filtriert. Nach dem Abziehen des Äthers bei 20° im Vakuum wurden gelbe Kristalle des Propargylnitrosoharnstoffs erhalten, die ohne weitere Reinigung zur Reaktion eingesetzt wurden. Eine Probe wurde zweimal aus n-Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 5,0 g (0,04 Mol) = 40% d.Th.

Fp: 71°C (Zers.)

IR-Banden in KBr: 3440, 3240, 3180, 3020, 2980, 2790, 2300, 2250, 2135, 1750, 1700, 1606, 1520, 1420, 1333, 1300, 1185, 1110, 1048, 960, 880, 830, 770, 730, 700, 685, 655 cm^{-1}

Analyse: $C_4H_5N_3O_2$ (128,0)

	ber.	gef.
C	37,80%	37,50%
H	3,97%	4,08%
N	33,06%	33,02%

8.2.0. Zersetzungen des Propargylnitrosoharnstoffs

8.2.1. In Methanol bei niedriger Methylatkonzentration

8.2.1.1. Ansatz : 1

In einem 50 ml Kolben wurden bei Zimmertemperatur (Wasserbad) 1,0 g (0,0119 Mol) $NaHCO_3$ in 10,0 ml Methanol p.a. suspendiert. Dazu wurde unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit eine Lösung von 256,0 mg (2 mMol) Propargylnitrosoharnstoff in 5,0 ml Methanol p.a. unter Rühren langsam zugetropft. Nach 16-stündiger Reaktionsdauer wurden 15 ml Eiswasser zugefügt und 1 x mit 2 ml Pentan (99%-ig) ausgeschüttelt. Der Pentanauszug wurde mit 2 ml Eiswasser gewaschen, 1 Stunde über K_2CO_3 getrocknet, dekantiert und sodann gaschromatographisch analysiert.
Bei einigen Umsetzungen wurde ein Azotometer angeschlossen, um die entwickelte Menge an Stickstoff zu bestimmen.
Als Standardsubstanz für die quantitative Auswertung der Gaschromatogramme wurden, wie auch in den folgenden Ansätzen jeweils, 0,0093 ml (0,001 Mol) Methylallyläther zugefügt.

8.2.1.2. Ansatz : 2

a) Apparatur und Aufarbeitung entsprachen der in 8.2.1.1. beschriebenen. Es wurden 0,5 g (0,0047 Mol) Na_2CO_3 in 10,0 ml Methanol p.a. suspendiert und dazu 256,0 mg (2 mMol) Propargylnitrosoharnstoff in 5,0 ml Methanol gegeben.

b) Ansatz : 3
Versuch zur gaschromatographischen Abtrennung der Reaktionsprodukte.
Es wurden in einem 250 ml Kolben 7.0 g (0,066 Mol) Na_2CO_3 in 80 ml Methanol suspendiert. Dazu wurde bei Zimmertemperatur im Wasserbad unter Rühren eine Lösung von 4.0 g (31 mMol) Propargylnitrosoharnstoff in 50 ml Methanol getropft. Nach 20 h wurde destilliert und die ersten 30 ml 5 x mit je 5 ml n-Pentan ausgeschüttelt. Der Pentan-

auszug wurde einmal mit 25 ml Eiswasser gewaschen, getrocknet und gaschromatographisch getrennt.
Ausbeute: 210 mg (3 mMol) Allenmethyläther = 9% d.Th.
250 mg (3,6 mMol) Propargylmethyläther = 11,5% d.Th.

IR- und HNMR-Spektren stimmten mit denen der als Vergleichssubstanzen hergestellten Äther überein und werden unter 8.6. aufgeführt.
Daten zur präparativen Gaschromatographie: siehe unter 7.3.2.a

8.2.2. In Methanol bei hohen Methylatkonzentrationen

8.2.2.1. **Ansatz : 4**

Apparatur und Arbeitsweise wie unter 8.2.1.1. beschrieben. Vorgelegt wurden 3,0 ml einer Lösung von 920 mg Na (40 mMol) in 30 ml Methanol p.a. Dazu wurden 258 mg (2 mMol) Propargylnitrosoharnstoff in 5,0 ml Methanol getropft. Als Standard wurden 0,0093 ml (1 mMol) Methylallyläther zugefügt. Nach beendeter Reaktion wurden bei dieser und den folgenden Reaktionen jeweils mit 8,0 ml Eiswasser verdünnt.

Ansatz : 5

b) Versuch zur gaschromatographischen Auftrennung der Reaktionsprodukte.

In einem 500 ml Kolben wurden bei Zimmertemperatur unter Luftfeuchtigkeitsausschluß 2,76 g Na (0,12 Mol) in 90 ml Methanol gelöst und sodann 7,5 g (0,059 Mol) Propargylnitrosoharnstoff in 150 ml Methanol zugetropft. Nach 20-stündiger Reaktionszeit wurde die Mischung mit 240 ml Eiswasser verdünnt und fünfmal mit je 20 ml Di-n-Butyläther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden danach mit 100 ml Eiswasser gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet. Sodann wurde über eine 20 cm-Vigreux-Kolonne destilliert und die ersten 20 ml gaschromatographisch präparativ getrennt.

Ausbeute: etwa 300 mg (3,5mMol) Propionsäuremethylester
= 6,6 i.Th.
Der Propionsäuremethylester wurde anhand der IR- und HNMR-Spektren identifiziert, die unter 8.6.3. aufgeführt sind.
Daten zur präparativen Gaschromatographie: siehe unter 7.3.2.a.

8.2.2.2. Ansatz : 6

Apparatur und Arbeitsweise wie unter 8.2.1.1.
Zu 3,0 ml einer Lösung von 1,84 g Na in 30,0 ml Methanol wurden 258 mg (2 mMol) Propargylnitrosoharnstoff in 5,0 ml Methanol und 0,0093 ml (1 mMol) Allylmethyläther gegeben.

8.2.2.3. Ansatz : 7

Apparatur und Arbeitsweise wie unter 8.2.1.1.
Zu 3,0 ml einer Lösung von 2,76 g (0,12 Mol) Na in 30 ml Methanol wurden 258 mg (2 mMol) Propargylnitrosoharnstoff in 5,0 ml Methanol und 0,093 ml (1 mMol) Allylmethyläther gegeben.

8.3. Darstellung von Diazopropin

In einem Erlenmeierkolben wurden 5 ml 20%-ige KOH-Lösung vorgelegt und mit 10 ml Äther überschichtet. Dazu wurde langsam unter Kühlung in einem Eisbad und Rühren 0,5 g (4,3 mMol) Propargylnitrosoharnstoff gegeben. Ein Teil des Diazopropins blieb in der wässrigen Lösung und färbte sich nach geraumer Zeit braun. Die ätherische Lösung wurde abpipettiert, über KOH-Plätzchen getrocknet und in der üblichen Weise in einer Lösung von 92 mg (4 mMol) Na in 8 ml Methanol zersetzt.
HNMR in CCl_4: δ = 4,2 (d) und 3,46 (d) ppm I = 2,1 Hz

Zur Herstellung der Lösung in CCl_4 wurde bei der oben angeführten Darstellung das Diazopropin statt in Äther in CCl_4 aufgenommen.

8.4. Darstellung von Propinaltosylhydrazon

8.4.1. Darstellung von Propinal[52)]

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Thermometer, Rührer und einer Siedekappilare, die bis zum Boden des Gefäßes reicht, wurden 90 g (0,5 Mol) 33%-iger Propargylalkohol und eine gekühlte Mischung von 34 ml konz. H_2SO_4 und 50 ml H_2O gegeben und in einem Eis-Kochsalzbad gekühlt. Der Ausgang der Apparatur war über drei hintereinander geschaltete Kühlfallen, einem Manometer sowie einer Sicherheitsflasche mit Reduzierventil mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Die erste Kühlfalle wurde auf -15°, die beiden anderen auf -70°C gekühlt. Sodann wurde der Druck auf 40-60 mm Hg vermindert, durch die Kappilare Stickstoff eingeleitet und unter heftigem Rühren innerhalb von 3 Stunden eine Lösung von 52,5 g CrO_3 in 100 ml H_2O und 34 ml konz. H_2SO_4 so zugetropft, daß die Temperatur zwischen 2-10°C blieb. Nach beendetem Zutropfen wurde das Kühlbad entfernt und die Mischung auf Zimmertemperatur erwärmt. Gleichzeitig wurde der Druck auf 14-20 mm Hg vermindert, um die letzten Reste des gebildeten Aldehyds zu entfernen.
Der Inhalt der drei Kühlfallen wurde sodann vereinigt, über $MgSO_4$ getrocknet und anschließend über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhielt eine stechend riechende, farblose Flüssigkeit, die sich schon nach kurzem Stehen braun färbte.
Ausbeute: 13,4 g = 25% d.Th.
Kp: 53-56°C Lit.Kp: 55-56°C

8.4.2. Darstellung von Propinaltosylhydrazon analog 53)

18,6 g (0,2 Mol) Tosylhydrazin wurden bei 0°C in Methanol gelöst und etwa 3 ml mit HCl-Gas gesättigtes Methanol als Katalysator zugefügt. Unter Eiskühlung wurden nun 4,2 g (0,08 Mol) Propinal zugetropft und etwa 30 min gerührt. Dann wurde soviel Wasser zugegeben, bis eine bleibende Trübung auftrat. Das Tosylhydrazon kristallisierte langsam aus. Zur Vervollständigung der Füllung wurde danach mit soviel Wasser verdünnt, bis bei weiterer Zugabe keine Trübung mehr auftrat. Das Produkt wurde abgesaugt, getrocknet und aus MeOH/H_2O umkristallisiert.
Fp: 130°C (Zers.)
Ausbeute: 12 g = 68% d.Th.

C, H, N-Analyse: $C_{10}H_{10}N_2O_2S$ (222,0)

	ber.	gef.
C	54,05%	53,87%
H	4,54%	4,62%
N	12,61%	12,55%

8.5. Photolyse des Popinaltosylhydrazons in Methanol/$NaOCH_3$

Die photolytische Zersetzung des Tosylhydrazons erfolgte mit einer gekühlten Quarzlampe Q 81 (350 Watt, Quarzlampengesellschaft Hanau). Es wurde dabei ein 5 cm hohes und 20 ml fassendes Quarzringgefäß verwendet, welches die zu belichtende Lösung enthielt und über die Lampe geschoben wurde. Lampe und Belichtungsgefäß wurden im Thermostaten auf 18-20°C gekühlt. Nach Auffangen der berechneten Menge Stickstoff, war die Belichtung beendet. Dies war im allgemeinen innerhalb von zwei Stunden der Fall.

Die Belichtungslösung wurde folgendermaßen aufgearbeitet:
Die methanolische Lösung wurde direkt gaschromatographisch analysiert, nachdem der Überschuß an Methylat mit festem $NaHSO_4$ neutralisiert und die Lösung filtriert worden war.

Es wurden Belichtungen mit zunehmender Basenkonzentration ausgeführt.

Ansatz	10	11	12	13
mMol TsH	2	2	2	2
mMol Na	2,0	4,0	8,0	12,0

Die jeweils angegebenen Mengen wurden in 8,0 ml abs. Methanol belichtet.
Die Stickstoffausbeute war in allen Fällen quantitativ.
Als Standard wurden jeweils 0,093 ml (1 mMol) Methylallyläther zugefügt.
Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angeführt.
Daten zur Gaschromatographie: siehe unter 7.3.1.b.

8.6. Darstellung der Vergleichssubstanzen

8.6.1. Propargylmethyläther[54,55]

Zu einer auf 40°C erwärmten Lösung von 56 g (1 Mol) Propargylalkohol in einem Gemisch von 44 ml H_2O und 110 g 50%-iger NaOH läßt man unter Rühren langsam 75 g Dimethylsulfat in solcher Geschwindigkeit zutropfen, daß die Temperatur nicht über 60°C ansteigt. Man rührt nach beendetem Zutropfen noch weitere zwei Stunden bei 50-60°C und erhitzt dann auf höhere Temperaturen, bis der bei 65°C siedende Propargylmethyläther vollständig überdestilliert ist. Nach nochmaliger Destillation wurden 52 g reiner Propargylmethyläther erhalten (= 75% d.Th. = 84% d.Lit.)
Kp: 63-65°C Lit.Kp: 65°C

IR-Banden (gasförmig gemessen): 3340, 3330, 3000, 2940, 2850, 1460, 1370, 1360, 1250, 1225, 1200, 1196, 1185, 1115, 1050, 1030, 1005, 930, 898 cm^{-1}

HNMR (in CCl_4 gemessen):
δ = 4,0 (d), 3,31 (s), 2,29 (t) ppm. J = 2,5 Hz
Verhältnis: 1,9/3,08/1,0

8.6.2. 1-Methoxy-propadien, Allenmethyläther[56,57]

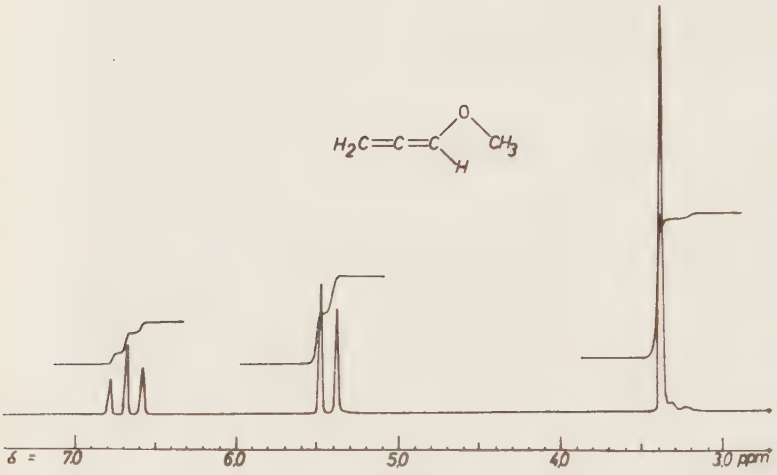
In einem 50 ml Kolben wurden 11,0 g (0,2 Mol) fein gepulverte KOH mit 7,0 g (0,1 Mol) Propargylmethyläther vermischt und 4 Stunden bei einer Badtemperatur von 100°C gehalten. Anschließend wurde das gebildete 1-Methoxy-propadien im Vakuum in eine Kühlfalle (Methanol/Trockeneis) -70°C) destilliert. Das erhaltene Produkt wurde danach über Na_2SO_4 getrocknet und erneut destilliert.

Ausbeute: 5,6 g (0,08 Mol) = 80% d.Th.
Kp: 51°C Lit.Kp: 50,8-52,2°C
n_D^{21}: 1,4252 Lit. n_D^{25}: 1,4244

IR-Banden (gasförmig gemessen): 2060, 1950, 1460, 1350, 1220, 1175, 1055, 920, 890, 860 cm^{-1}

NMR-Signale (in CCl_4 gemessen):
δ = 6,73 (t), 5,44 (d), 3,77 (s) ppm. J = 6 Hz
Verhältnis: 1.0/1,97/3,3

Abb.1: NMR-Spektrum des Allenmethyläthers



C,H-Analyse: C_4H_6O (70,0)

	ber.	gef.
C	68,54%	67,85%
H	8,63%	8,37%

8.6.3. Darstellung von Propionsäuremethylester analog 58)

Zu 5,4 g (0,1 Mol) fein gepulvertem Natriummethylat wurden langsam unter Kühlung 9,3 g (0,1 Mol) Propionylchlorid getropft und die Mischung etwa eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wurde der Propionsäuremethylester direkt aus dem Reaktionsgemisch destilliert.

Ausbeute: 4,8 g (0,052 Mol) = 52% d.Th.

Kp: 79°C Lit.Kp:[59] 79,8°C

n_D^{20}: 1,3760 Lit.n_D^{20}: 1,3775

NMR-Signale: (in CCl_4 gemessen):
δ = 3,90 (s), 2,52 (quadr.), 1,38 (t) ppm.

8.6.4. Darstellung von 1-Methoxy-propin-1

8.6.4.1. 1-Chlor-1-Methoxy-propan[60,61]

87,0 g (1,5 Mol) Propionaldehyd und 48,0 g (1,5 Mol) Methanol wurden unter Rühren in Kühlbad (Methanol/Trockeneis) auf -40°C bis -50°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde die Mischung mit HCl-Gas gesättigt, Nach etwa zweistündigem Einleiten eines kräftigen Gasstromes war die Reaktion beendet. Der leichtere gelbbraune α-Chlorpropylmethyläther wird abgetrennt und ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Ausbeute: 151,0 g (1,40 Mol) = 93% d.Th.

8.6.4.2. 1-Methoxy-1,2-dibrompropan[60,61]

Zu 151,0 g (1,4 Mol) 1-Methoxy-1-chlorpropan wurden unter Rühren und Kühlen bei 0 bis -5°C langsam 223 g Br_2 (1,45 Mol) zugetropft. Danach wurde innerhalb einer Stunde auf 50°C erwärmt, um die HCl-Entwicklung zu beenden. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum destilliert.

Vorlauf bis Kp_{22}: 72°C etwa 25 ml (2 Phasen)
Hauptfraktion Kp_{22}: 72-75°C

Ausbeute: 231,0 g (1,0 Mol) = 72% d.Th.

8.6.4.3. 1-Methoxy-2-Brom-propen-1[61,62]

In einem 1l-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Rührer wurden zu einer auf 110°C erhitzten Lösung von 100 g (0,75 Mol) frisch mit Acetanhydrid destilliertem Diäthylanilin und 100 ml Benzol innerhalb von 30 min 115,5 g (0,5 Mol) Dibromid zugetropft. Die Mischung wurde 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten, wobei sie sich schwarz färbte und Diäthylanilinhydrochlorid auskristallisierte. Das abgekühlte, feste Reaktionsgemisch wurde mechanisch zerkleinert und dann mit einer Mischung von 200 g Eis, 50 ml konz. HCl und 50 ml Äther versetzt und kräftig geschüttelt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden nun wiederholt mit 2 n HCl gewaschen, bis die wässrige Phase farblos war. Sodann wurde die Säure mit Wasser ausgewaschen und die ätherischen Auszüge über $MgSO_4$ getrocknet.
Nach Abziehen des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum über eine Vigreux-Kolonne destilliert.

1.Fraktion	Kp_{73}:	58-74°C	16,0 g (cis/trans-Gemisch)
2.Fraktion	Kp_{73}:	74-77°C	9,5 g (trans)

Lit.Kp_{73}: 58-74° und 74-76°C

Ausbeute: 35% d.Th.

8.6.4.4. 1-Methoxy-propin-1[61,62]

Zu 6.0 g (0,105 Mol) frisch gepulverter KOH wurden 3.0 g (0,02 Mol) Monobromid gegeben und zwei Stunden lang im Ölbad auf 100-120° erhitzt (Badtemperatur). Danach wurde der gebildete Propinäther im Vakuum in eine Vorlage, die auf -50°C gekühlt war, destilliert.

Ausbeute: 1,1 g (0,016 Mol) = 80% d.Th.

Kp: 65-66°C Lit.Kp:[61] 65,8-66,3°C

HNMR-Signale (in CCl_4 gemessen): δ = 3,77 (s), 1,68 (s) ppm.
Verhältnis: 1,05/1

9.0. Darstellung und Umsetzungen von trans-1,2,-Cyclopropan-bis-N-nitrosomethylurethan

9.1. trans-1,2,-Cyclopropan-bismethylurethan

9.1.1. trans-1,2-Cyclopropandicarbonsäurehydrazid[66]

Unter Rühren werden 31,6 g (0,2 Mol) trans-1,2-Cyclopropandicarbonsäuremethylester[63-65] (Kp_{16}: 82-84°) innerhalb einer Stunde bei 120°C zu 31,6 g (0,51 Mol) 80%-igem Hydrazinhydrat getropft. Man hält die Mischung noch 20 min auf dieser Temperatur und läßt dann abkühlen. Dabei kristallisiert das Dihydrazid aus, das abfiltriert wird und danach 5 min mit siedendem Äthanol behandelt wird.
Ausbeute: 27,5 g (0,18 Mol) = 90% d.Th.

Fp: 215-17°C Lit.Fp: 207-11°C

9.1.2. trans-1,2-Cyclopropandiisocyanat[66]

Unter kräftigem Rühren wird eine Lösung von 8 g $NaNO_2$ in 20 ml Wasser zu einer im Eisbad gekühlten Lösung von 8,0 g (0,05 Mol) des Dihydrazids und 12 g 35% HCl in 50 ml Wasser bei 5°C zugetropft. Danach wird die Reaktionsmischung 5 x mit je 20 ml Toluol extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet und dann auf 120° erhitzt. Nachdem die Stickstoffentwicklung beendet ist, wird das Toluol im Vakuum abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert.
Ausbeute: 2,3 g (0,018 Mol) = 38% d.Th.

Kp_6: 56°C Lit.Kp_4: 46°C

9.1.3. trans-1,2-Cyclopropyldiisomethylurethan[66,67]

In 50 ml abs. Methanol wurden 2,1 g (0,017 Mol) Diisocyanat gelöst. Die Mischung wurde 4 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des überschüssigen Alkohols blieb ein Öl zurück, das nach kurzem Abkühlen und Anreiben kristallisierte. Das Rohprodukt wurde einmal aus Essigester/Petroläther umkristallisiert.
Ausbeute: 3,0 g (0,016 Mol) = 94% d.Th.
Fp: 92-3°C

C,H,N-Analyse: $C_7H_{12}N_2O_4$ (188,18)

	ber.	gef.
C	44,68%	44,37%
H	6,43%	6,32%
N	14,88%	14,99%

9.1.4. trans-1,2-Cyclopropyl-bis-N-nitrosomethylurethan analog 68)

564 mg (3 mMol) Urethan wurden in 20 ml abs. Äther gelöst, in dem 1 g geglühtes NaOAc suspendiert war. Unter Kühlung in einem Eis-Kochsalzbad wurden nun bei 0°C langsam 2 g N_2O_4 (22 mMol) in 10 ml Äther zugetropft. Nach dreistündigem Rühren bei 0°C wurde filtriert und die ätherische Lösung einmal mit Eiswasser, dreimal mit je 5 ml gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und wieder mit Eiswasser gewaschen. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ wurde der Äther bei 0°C im Vakuum abgezogen und das zurückbleibende gelbgrüne Öl ohne weitere Reinigung zur Reaktion eingesetzt.

9.2. Umsetzung des Bisnitrosomethylurethans in Methanol/$NaOCH_3$

Apparatur und Arbeitsweise wie unter 8.2.1.1.
Das oben erhaltene Öl wurde in 5 ml Methanol p.a. aufgenommen und langsam zu einer Lösung von 182 mg (8 mMol) Na in 3 ml Methanol getropft. Die Stickstoffausbeute betrug 85 ml.

10.0. Das γ-Methylpropargylsystem

10.1. Darstellung von N-γ-Methylpropargyl-N-nitroso-harnstoff, N-Nitroso-1-ureidobutin-2

10.1.1. γ-Methylpropargylaminhydrochlorid, 1-Amino-butin-2-hydrochlorid[48)]

Zu einer Suspension von $NaNH_2$ (aus 9,6 g (0,41 Mol) Na) in 300 ml flüssigem Ammoniak wurden 16,4 g (0,18 Mol) Propargylaminhydrochlorid gefügt. Man hält die Mischung eine halbe Stunde auf der Temperatur des siedenden Ammoniaks und gibt dann tropfenweise 22,7 g (0,18 Mol) Dimethylsulfat hinzu. Danach läßt man drei Stunden refluxieren, setzt dann 60 ml Äther zu und läßt den Ammoniak über Nacht abdampfen. Unter starker Kühlung mit Methanol/Trockeneis wird das Reaktionsgemisch mit 60 ml Äther und 60 ml Wasser zersetzt. Nach der Neutralisation mit HCl wird die wässrige Phase abgetrennt, alkalisch gemacht und kontinuierlich mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird über $MgSO_4$ getrocknet und anschließend das Hydrochlorid durch Einleiten von trokkenem HCl-Gas ausgefällt.
Es wurden 11,0 g (0,105 Mol) = 58% d.Th. leicht gelblicher Kristalle erhalten, die ohne weitere Reinigung umgesetzt wurden.
Fp: 213-216°C Lit.Fp:[48)] 215°C

10.1.2. γ-Methylpropargylharnstoff, 1-Ureidobutin-2[analog 49,50)]

6,0 g (0,057 Mol) γ-Methylpropargylaminhydrochlorid wurden in 25 ml Wasser gelöst und dazu eine Lösung von 10,0 g (0,12 Mol) KOCN in 25 ml Wasser gegeben. Reaktion und Aufarbeitung erfolgten wie unter 11.1.4.
Das Rohprodukt wurde zweimal aus Essigester und einmal aus Wasser umkristallisiert.
Ausbeute: 4,5 g (0,037 Mol) = 65% d.Th.

Fp: 129-130°C

IR-Banden (in KBr gemessen): 3440, 3350, 3210, 2960, 2920, 1645, 1600, 1555, 1415, 1365, 1340, 1275, 1155, 1105, 670 cm^{-1}.

NMR-Signale (in D_2O gemessen): δ = 3,84 (quadr.), 1,81 (t) ppm

Verhältnis: 2,0 : 3,08 J = 2,5 Hz

C,H,N-Analyse: $C_5H_8N_2O$ (112,14)

	ber.	gef.
C	53,55 %	52,28 %
H	7,19 %	7,23 %
N	24,99 %	24,54 %

10.1.3. γ-Methylpropargyl-N-nitrosoharnstoff, N-Nitroso-1-ureido-butin-2 analog 51)

3,0 g (0,025 Mol) γ-Methylpropargylharnstoff wurden in 20 ml Wasser gelöst und dazu eine gekühlte Mischung von 2 ml konz. H_2SO_4 und 3,5 ml Wasser gegeben. Analog 8.1.5. wurde dann bei 0°C eine Lösung von 3,0 g (0,041 Mol) $NaNO_2$ in 8 ml Wasser langsam zugetropft. Es wurden 1,9 g (0,013 Mol) = 52% d.Th. schwach gelb gefärbter Kristalle des Nitrosoharnstoffs erhalten. Eine Probe wurde aus n-Hexan umkristallisiert.
Fp: 105-106°C (Zers.)

IR-Banden (in KBr gemessen): 3430, 3320, 3240, 3185, 3005, 2310, 2240, 1735, 1600, 1512, 1500, 1415, 1345, 1310, 1263, 1187, 1141, 1115, 1053, 890, 838, 770, 725, 695 cm^{-1}.

CHN-Analyse: $C_5H_7N_3O_2$ (141)

	ber.	gef.
C	42,55 %	42,37 %
H	5,00 %	5,16 %
N	26,78 %	28,95 %

10.2. Umsetzungen des γ-Methylpropargylsystems in Methanol/Methylat

Alle Umsetzungen des Nitrosoharnstoffs wurden in der gleichen Weise vorgenommen, wie es unter 8.2. beschrieben wurde. Die Nitrosoharnstofflösung bestand hier aus 5.0 ml abs. Methanol und 282 mg (2 mMol) γ-Methylpropargylnitrosoharnstoff. Als interner Standard wurden jeweils 0,089 ml (1 mMol) Benzol zugefügt. Die Reaktionszeit betrug je 16 Stunden.

10.3. Darstellung der Vergleichssubstanzen

10.3.1. Darstellung von γ-Methylpropargylmethyläther 1-Methoxy-butin-2 analog 60)

Zu einer Suspension von 2,0 g (0,051 Mol) $NaNH_2$ in 10 ml Pentan wurden langsam 3,5 g (0,049 Mol) Propargylmethyläther getropft und mehrere Stunden gerührt. Danach wurde das Pentan abgezogen und 7,1 g (0,05 Mol) Methyljodid unter Kühlung zugefügt. Die Destillation aus dem Reaktionsgemisch ergab 2,1 g (0,025 Mol) γ-Methylpropargylmethyläther (= 50% i.Th.).

Kp: 101°C Lit.Kp: 69,70) 99,5-100°C

IR-Banden: 3000, 2920, 2850, 2300, 2200, 1460, 1360, 1330, 1235, 1190, 1150, 1090, 1005, 950, 905, 770 cm^{-1}.

HNMR-Signale (in CCl_4 gemessen):

δ = 3,93 (quadr.), 3,27 (s), 1,81 (t) ppm. J = 2,5 Hz

Verhältnis: 1,65 : 2,9

10.3.2. Darstellung von α-Methylpropargylmethyläther, 3-Methoxy-butin-1

10.3.2.1. α-Methyl-Allylmethyläther[71]

23 g Na (1 Mol) wurden in 300 ml Methanol gelöst und dazu 45 g (0,5 Mol) α-Methylallylchlorid so zugetropft, daß die Mischung leicht siedete. Das Reaktionsgemisch wurde noch für weitere 16 Stunden am Sieden gehalten. Danach wurde der Rückflußkühler durch eine Destillationsbrücke ersetzt und der entstandene Äther zusammen mit einem Teil Methanol abdestilliert.
Das Destillat wurde über $CaCl_2$ getrocknet und anschließend über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne destilliert.
Ausbeute: 27 g (0,31 Mol) = 62% d.Th.

Kp: 53-55°C

10.3.2.2. 1,2-Dibrom-3-methoxy-butan analog 72)

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Innenthermometer wurden 27 g (0,31 Mol) α-Methylallylmethyläther in 70 ml CCl_4 gelöst und auf 0°C gekühlt. Bei 0 bis 5°C wurden nun 50 g (0,31 Mol) Br_2 in 50 ml CCl_4 so zugetropft, daß keine größere Konzentration an freiem Brom im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Nach beendetem Zutropfen wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 52,5 g (0,21 Mol) = 69% d.Th.
Kp_{18}: 83-85°C

10.3.2.3. 3-Methoxy-butin-1 analog 73)

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer und Destillationsaufsatz wurden 45 g (0,75 Mol) KOH unter Erwärmen auf etwa 100°C in 180 ml Triglykol gelöst. Danach wurde die Lösung abgekühlt und 38 g (0,15 Mol) von dem oben erhaltenen Dibromid hinzugefügt. Sodann wurde die Mischung

sehr langsam bis zu einer Badtemperatur von 200°C erhitzt, wobei der während der Reaktion entstehende Butinäther abdestillierte. Das Rohprodukt wurde über $MgSO_4$ getrocknet und anschließend redestilliert.

Ausbeute: 11,5 g (0,135 Mol) = 90% d.Th.
Kp: 59-60°C
IR-Banden (gasförmig gemessen): 3210, 2100 cm^{-1}
HNMR-Signale (in CCl_4 gemessen): δ = 3,99 (n), 3,33 (s), 2,36 (d), 1,38 (d) ppm.
Verhältnis: 1 : 3, 9 : 1 : 4,1

$J_{HC\equiv C-}$ = 2,5 Hz
$J_{-\overset{|}{C}-H}$ = 6,5 Hz

10.3.3. α-Methylallenmethyläther, 3-Methoxy-butadien-1,2 analog 57)

Eine Mischung von 100 ml und 17 ml 3n $NaOCH_3$ in Methanol wurden unter Rühren auf 90°C erwärmt. Sodann wurde das überschüssige Methanol im Vakuum entfernt. Zu dieser Lösung wurden nun 10 ml des oben erhaltenen Butinäthers gegeben und die Mischung 15 min lang bei 90°C gerührt. Danach wurde das Isomerengemisch im Vakuum in eine Kühlfalle kondensiert, die auf -78°C gekühlt war. Es konnten 5 g eines Gemisches von 40% 3-Methoxy-butadien-1,2, 20% 3-Methoxy-butadien-1,2 und 40% 3-Methoxy-butin-1 erhalten werden.
Dieses Gemisch wurde gaschromatographisch präparativ getrennt. Dabei wurden 1,1 g eines Gemisches von 65% 3-Methoxy-butadien-1,2 und 35% 3-Methoxy-butadien 1,3 erhalten.
Daten zur präparativen Gaschromatographie: siehe unter 7.3.2.b.
IR-Banden (gasförmig gemessen): 3210, 2100, 1930, 1590 cm^{-1}
HNMR-Signale (in CCl_4 gemessen): δ = 5,30 (quart.), 3,33 (s), 1,84 (t) ppm.
J = 3 Hz Lit.Kp:[74] 56°C
Verhältnis: 2:2,8:2,8

10.3.4. 3-Methoxy-butadien-1,3 analog 57)

Arbeitsweise und Aufarbeitung wie unter 10.3.3.
Es wurden in 50 ml DMSO und 8 ml 3n $NaOCH_3$ in Methanol 5,0 ml Butinäther isomerisiert. Diesmal betrug die Temperatur jedoch 120-140°C. Es wurden 1,8 g 3-Methoxy-butadien-1,3 erhalten, welches keine Spuren an den beiden anderen isomeren Äthern enthielt.

Kp: 75°C Lit.Kp:[74] 75°C

IR-Banden: 3100, 3000, 2930, 2850, 1650, 1590, 1470, 1445, 1360, 1325, 1245, 1195, 1095, 1054, 1025, 984, 974, 919, 800 cm^{-1}

HNMR-Signale (in CCl_4 gemessen): δ= 6,13 (quart.) 5,48 (quart) 5,01 (m), 4,05 (s), 3,58 (s) ppm.

J_{trans} = 17 Hz

J_{cis} = 10,5 Hz

$J_{geminal}$ = 3 Hz

10.3.5. n-Buttersäuremethylester[59]

Eine Mischung von 22 g abs. Methanol, 15 g (0,17 Mol) n-Buttersäure und 3 ml konz. H_2SO_4 wurden 14 Stunden lang auf etwa 65° erhitzt. Danach wurde die Mischung abgekühlt und mit 150 ml Wasser versetzt. Die überschüssige Säure wurde mit $NaHCO_3$ neutralisiert und die organische Phase in Äther aufgenommen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 30 ml Äther extrahiert und danach die vereinigten ätherischen Lösungen über $MgSO_4$ getrocknet.
Nach der Destillation wurden 8,5 g (0,85 Mol) = 50% d.Th. n-Buttersäuremethylester erhalten.

Kp: 102-103°C Lit.Kp: 103°C

n_D^{20} : 1.3878 Lit.n_D^{20}: 1,3900

11. Das α-Methylpropargylsystem

11.1. Darstellung von N-α-Methylpropargyl-N-nitrosomethylurethan

11.1.1. p-Toluolsulfonsäure-butin-1-yl-3-ester[75)]

Zu einer Mischung von 117 g 60%-igem Butin-1-ol-3 (1 Mol) und 285 g (1,5 Mol) p-Toluolsulfonsäurechlorid wurden unter Rühren bei einer Temperatur von 30-40°C 130 ml 35%-ige NaOH (1,5 Mol) zugetropft und bei dieser Temperatur so lange gerührt, bis die Lösung neutrale Reaktion zeigte. Dieses war nach etwa 5 Stunden der Fall. Sodann wurden 300 ml Wasser zugefügt und die Mischung im Eisbad gekühlt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Cyclohexan umkristallisiert.
Die Ausbeute betrug 190 g Ester. (0,85 Mol) = 85% d.Th.

Fp: 54-56°C Lit.Fp: 58-60°C

11.1.2. 3-Amino-butin-1[76)]

In einem 2-l Dreihalskolben mit Trockeneiskühler, Tropftrichter und Rührer wurde eine $NaNH_2$-Suspension in flüssigem NH_3 (aus 11,5 g (0,5 Mol) Na in 500 ml NH_3fl.) hergestellt. Als Katalysator wurden 0,5 g $Fe(NO_3)_2$ zugefügt. Danach wurden bei einer Innentemperatur von -60 bis -70°C langsam eine Lösung von 122 g (0,5 Mol) des p-Toluolsulfonsäure-butin-1-yl-3-esters in 500 ml abs. Äther zugetropft. Nach beendetem Zutropfen wurde noch 4-5 Stunden bei der Temperatur des siedenden Ammoniaks gerührt. Danach wurden 250 ml 95% Äthanol zugefügt und das Kühlbad entfernt. Über Nacht entwich der Ammoniak. Die Lösung wurde nun filtriert und mit verd. HCl angesäuert. Nachdem das Flüssigkeitsvolumen im Vakuum auf etwa 250 ml eingeengt war, wurde mit 5n NaOH die Lösung auf pH 12 gebracht und das freigesetzte Amin über eine 25 cm Füllkörperkolonne direkt abdestilliert.

Die Ausbeute betrug 11,2 g (0,16 Mol) = 32,5% d.Th. 3-Amino-butin-1.

Kp: 83-85°C Lit.Kp: 83°C

n_D^{22}: 1,4308 Lit.n_D^{22}: 1,4305

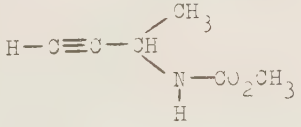
11.1.3. α-Methylpropargylmethylurethan analog 60)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Innenthermometer und zwei Tropftrichtern wurden 6,9 g (0,1 Mol) 3-Aminobutin-1 in 25 ml abs. Äther gelöst. Unter Kühlung in einem Eis-Kochsalzbad wurden dann langsam 12,0 g (0,127 Mol) Chlorameisensäuremethylester bei 5°C zur Hälfte zugetropft. Mit dem restlichen Chlorameisensäuremethylester wurde gleichzeitig eine Lösung von 5 g NaOH (0,125 Mol) in 7 ml Wasser so zugetropft, daß am Ende beide Lösungen gleichzeitig verbraucht waren. Danach wurde noch eine Stunde gerührt, dann die Lösung filtriert und die ätherische Lösung abgetrennt. Die wässrige Phase wurde einmal mit 20 ml Äther ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Auszüge über K_2CO_3 getrocknet. Der Äther wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand über eine Drehbandkolonne (1 m wirksame Länge, Firma Normag) destilliert.

Es wurden 5,5 g (0,043 Mol) = 43% d.Th. α-Methylpropargylmethylurethan erhalten.

Kp_{27}: 111°C

HNMR-Signale (in CCl_4 gemessen): δ = 5,9 (d, NH-, J=7,5 Hz), 4,5 (m, -C̈-H, J=7,5/2,5 Hz), 3,65 (s, $-CO_2CH_3$), 2,32 (d, HC≡C-, J=2,5 Hz), 1,42 (d, $-CH_3$, J=7,5 Hz) ppm.



CHN-Analyse: $C_6H_9O_2N$ (127,14)

	ber.	gef.
C	56,68 %	56,78 %
H	7,14 %	7,26 %
N	11,02 %	10,84 %

11.1.4. N-α-Methylpropargyl-N-nitroso-methylurethan analog 77)

Die Nitrosierung des Urethans erfolgte wie unter 9.1.4. beschrieben.

Ansatz: 1,27 g (10 mMol) N-α-Methylpropargyl-methylurethan in 15 ml abs. Äther
2,0 g geglühtes NaOAc
1,8 g (20 mMol) N_2O_4 in 5 ml abs. Äther

Die Ausbeute betrug 1,0 g (7 mMol) = 70% d.Th. Rohprodukt, das ohne weitere Reinigung zur Reaktion eingesetzt wurde.

11.1.5. N-α-Methylpropargyläthylurethan analog 77)

Die Apparatur und Arbeitsweise entsprach der unter 11.1.3. beschriebenen.

Ansatz: 6,9 g (0,1 Mol) 3-Amino-butin-1 in 25 ml abs. Äther
16,9 g (0,125 Mol) Chlorameisensäureäthylester
5,0 g (0,125 Mol) NaOH in 7 ml H_2O

Ausbeute: 8,0 g (0,06 Mol) = 60% d.Th. N-α-Methylpropargyläthylurethan.

Kp_{10}: 94,5°C n_D^{20}: 1,4470

CHN-Analyse: $C_7H_{11}N_2$ (141,17)

	ber.	gef.
C	59,55 %	59,30 %
H	7,85 %	7,94 %
N	9,92 %	10,27 %

11.1.6. N-α-Methyl-N-nitroso-äthylurethan analog 77)

Die Nitrosierung des Urethans erfolgte wie unter 9.1.4. beschrieben.

Ansatz: 3,5 g N-α-Methylpropargyläthylurethan (25 mMol)
in 35 ml abs. Äther
5,0 g geglühtes NaOAc
3,9 g (42,5 mMol) N_2O_4 in 10 ml abs. Äther

Ausbeute: 3,9 g (20,8 mMol) = 83% d.Th. Rohprodukt, das ohne weitere Reinigung zur Reaktion eingesetzt wurde.

11.2. Solvolysen und Zersetzungen des α-Methylpropargylsystems

11.2.1. Solvolysen des p-Toluolsulfonsäure-1-butin-3-yl-esters in H_2O/Aceton

In einem 50 ml Rundkolben wurden 1,12 g (5 mMol) Tosylat in 10 ml H_2O/Aceton (60:40) gelöst und zur Neutralisation der entstehenden Säure 1,5 g $BaCO_3$ hinzugefügt. Die Mischung wurde 24 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, dann filtriert und das Filtrat mit 2 ml n-Pentan ausgeschüttelt.

11.2.2. Solvolyse in Methanol/$NaHCO_3$

Apparatur und Arbeitsweise wie oben beschrieben.
Ansatz: 1,12 g (5 mMol) Tosylat in 10 ml Methanol p.a.
+0,5 g $NaHCO_3$ (6 mMol)
Dauer: 24 Stunden

11.2.3. Zersetzungen des N-α-methylpropargyl-N-nitrosomethylurethans

11.2.3.1. Apparatur und Arbeitsweise wie unter 8.2.1.1. beschrieben.
Ansatz: 306,0 mg (2 mMol) Nitrosourethan in 5,0 ml abs. Methanol wurden zu einer Suspension von 1,0 g $NaHCO_3$ in 10 ml Methanol getropft.
Nach beendeter Reaktion wurden 0,1 ml einer 1 molaren Lösung von Toluol in n-Pentan zugefügt.

11.2.3.2a. Apparatur und Arbeitsweise wie unter 8.2.1.1.
Ansatz: 306,0 mg (2 mMol) Nitrosourethan in 5,0 ml abs. Methanol wurden zu einer Suspeusion von 0,5 g Na_2CO_3 in 10 ml Methanol getropft.
Nach beendeter Reaktion wurden 0,1 ml einer normalen Lösung von Toluol in n-Pentan zugefügt.

11.2.3.2b. Ansatz wie oben beschrieben.
In diesem Falle wurde die Reaktionslösung mit 2 ml CCl_4 ausgeschüttelt. Der CCl_4-Auszug wurde über K_2CO_3 getrocknet und anschließend IR-spektroskopisch untersucht. Das IR-Spektrum wurde mit CCl_4 als Vergleichslösung am Perkin-Elmer IR-521 aufgenommen.

11.2.3.3. Apparatur und Arbeitsweise wie unter 8.2.1.1.
Ansatz: 306,0 mg (2 mMol) Nitrosourethan in 5,0 ml abs. Methanol wurden zu einer Lösung von 92 mg Na (4 mMol) in 3,0 ml Methanol getropft.
Nach beendeter Reaktion wurden 0,1 ml einer 1 normalen Lösung von Toluol in n-Pentan zugefügt.

11.2.3.4. Zersetzungen des Nitrosoäthylurethans bei tiefen Temperaturen

a) Zu einer Lösung von 92 mg (4 mMol) Na in 3,0 ml abs. Methanol wurden bei -60°C 346,0 mg (2 mMol) Nitrosoäthylurethan in 5,0 ml abs. Methanol getropft und

3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Es fand keine N_2-Entwicklung statt. Danach wurden 0,9 g $NaHSO_4$ zur Neutralisation zugefügt und die auf etwa 0°C erwärmte Lösung in der üblichen Weise mit Äther n-pentan extrahiert.

b) Es wurde eine Lösung von 425 mg (2,5 mMol) Nitroso-äthylurethan in 2,5 ml Methanol pa. hergestellt. Jeweils 0,5 ml dieser Lösung wurden nun bei 0°, -10°, -20° und -30°C in eine NMR-Röhrchen mit 0,5 ml einer Lösung von 115 mg (2,5 mMol) Na in 2,5 ml Methanol pa. vermischt und bei den entsprechenden Temperaturen vermessen. Es wurde Tetramethylsilan als externer Standard verwendet.

c) In gleicher Weise wurde auch die Reaktion des Nitroso-methylurethans untersucht.
Ansatz: je 0,5 ml einer Lösung von 390 mg (2,5 mMol) Nitrosomethylurethan in OD_3OH wurden mit je 0,5 ml einer Lösung von 115 mg (2,5 mMol) Na in 2,5 ml OD_3OH wurden bei den entsprechenden Temperaturen gemischt und vermessen.

11.3. Darstellung des 1-Butin-3-on-tosylhydrazons

11.3.1. 1-Butin-3-on, Methyl-äthinylketon[78]

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter wurden zu einer Lösung von 117 g (1,0 Mol) 60%-igen 1-Butin-ol-3 und 140 ml Wasser unter Kühlung in einem Eisbad bei 20°C und unter N_2-Atmosphäre innerhalb von 6 Stunden eine Lösung von 73 g CrO_3 in 190 ml Wasser und 61 ml konz. H_2SO_4 getropft. Nach weiterem 2- bis 3-stündigem Rühren wurde die Mischung über Nacht stehen gelassen und dann 3 x mit je 100 ml Äther extrahiert. Die ätherischen Auszüge wurden einmal mit Wasser gewaschen und dann über K_2CO_3 getrocknet. Danach wurde der Äther über eine 50 cm Füllkörperkolonne mit Vigreuxkopf abdestilliert und der Rückstand unter Stickstoff destilliert. Die Fraktion, die unterhalb von

100°C siedete wurde aufgefangen, über $CaCl_2$ getrocknet und anschließend über eine 25 cm Füllkörperkolonne destilliert.

Ausbeute: 16,5 g (0,24 Mol) = 24% d.Th. Methyl-äthinylketon

Kp: 83-86°C Lit.Kp: 84,5-86°C

n_D^{20}: 1,4045 Lit.n_D^{22}: 1,4050

HNMR-Signale (in CCl_4 gemessen): δ = 3,43 (s), 2,34 (s) ppm
Verhältnis: 1:3.05

11.3.2. 1-Butin-3-on-tosylhydrazon analog 2d

In 100 ml 2n H_2SO_4 wurden 9,2 g (0,05 Mol) Tosylhydrazin gelöst und vom Ungelösten abfiltriert. Dazu wurde unter Rühren und Kühlen im Eisbad tropfenweise 3,5 g (0,05 Mol) Methyläthinylketon gegeben. Es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag, der nach einer viertel Stunde abgesaugt und sofort aus Essigester/Petroläther (70-80°C) umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 10,7 g (0,04 Mol) = 83% d.Th. 1-Butin-3-on-tosylhydrazon

Fp: 95-97°C (Zers.)

CHN-Analyse: $C_{11}H_{12}N_2O_2S$ (236,22)

	ber.	gef.
C	55,93 %	56,17 %
H	5,12 %	5,19 %
N	11,86 %	12,00 %

HNMR-Signale (in $CDCl_3$ gemessen):
δ = 7,85 (d), 7,32 (d), 3,78 (s), 2,42 (s), 2,06 (s) ppm
Verhältnis: 2,1:2,3:1:3:2,9

IR-Banden (in Nujol gemessen): 3200,2900,2100,1580,1565, 1485,1450,1360,1325,1295, 1250,1180,1150,1090,1055, 990,920,850,815,785,718 cm^{-1}

11.4. Photolyse des 1-Butin-3-on-tosylhydrazons

Die photolytischen Zersetzungen erfolgten wie unter 8.5. beschrieben.
Die Belichtungslösungen wurden folgendermaßen aufgearbeitet: Nach dem Ende der Belichtung wurden zu der Lösung 8 ml Eiswasser gefügt und dann die Reaktionsprodukte mit 2 ml n-Pentan ausgeschüttelt. Der Pentanauszug wurde sodann mit 2 ml n-Pentan ausgeschüttelt. Der Pentanauszug wurde sodann mit 2 ml Eiswasser gewaschen, über K_2CO_3 getrocknet und anschließend gaschromatographisch qualitativ untersucht.
Es wurden Belichtungen mit zunehmender Basenkonzentration ausgeführt.

Ansatz:	1	2	3	4
mMol TSH	2	2	2	2
mMol Na	2	4	8	12

Die jeweils angegebenen Mengen wurden in 8 ml Methanol pa. gelöst und belichtet. Hierbei ist zu bemerken, daß die Zeit vom Lösen des Tosylhydrazins bis zum Beginn der Belichtung möglichst kurz sein soll, da sonst fast ausschließlich 3-Methyl-1-tosylpyrazol entsteht. Die Stickstoffausbeuten lagen zwischen 20 und 30% der berechneten Menge.
Als Standard wurde jeweils nach der Belichtung 0,1 ml einer 1 molaren Lösung von n-Buttersäuremethylester zugegeben.
Daten zur Gaschromatographie: siehe unter 7.3.1.c) und d)

11.5. Darstellung von 3-Diazo-butin-1

11.5.1. 1-Butin-3-on-tosylhydrazon-Natriumsalz analog 52)

2,36 g (10 mMol) 1-Butin-3-on-tosylhydrazon wurden in 20 ml abs. Äther gelöst und dazu in kleinen Portionen 480 mg (10 mMol) einer Suspension von NaH in Öl (50%-ig) zugefügt. Nach beendeter Gasentwicklung wurde der Äther unter Feuchtigkeitsausschluß im Vakuum abgezogen. Der feste, weiße Rückstand wurde sodann im Ölpumpenvakuum bei 20-40°C getrocknet.

11.5.2. 3-Diazo-butin-1 analog 79)

Das getrocknete Natriumsalz wurde nun in einen Kolben überführt, der über zwei hintereinander geschaltete Kühlfallen (-78°C) mit einer Ölpumpe verbunden war. Die zweite Kühlfalle enthielt 5 ml Pentan, in dem das Diazobutin aufgenommen werden sollte. Bei angelegtem Vakuum wurde nun der Kolben auf 80°C erhitzt. Nach einer halben Stunde setzte eine heftige, spontane Reaktion ein, bei der sich das anfänglich weiße Salz tiefbraun färbte und sich aufblähte. Nach einer Stunde wurde die Reaktion abgebrochen. In der ersten Kühlfalle befand sich nur ein farbloses, mit Methanol nicht mischbares Öl. Diazoverbindung konnte in keiner der beiden Kühlfallen gefunden werden.

Es konnte nachgewiesen werden, daß das Natriumsalz des Tosylhydrazons vorgelegen hatte. Frisch bereitetes Na-Salz wurde in 2n HCl aufgenommen, das mit wenig n-Pentan unterschichtet war. Dabei fiel eine ölige Substanz aus, die langsam kristallisierte. Die kristalline Masse wurde einmal aus Essigester umkristallisiert. Das IR-Spektrum war identisch mit dem des oben dargestellten Tosylhydrazons.

11.6. Vergleichssubstanzen

11.6.1. iso-Buttersäuremethylester[59)]

Apparatur und Arbeitsweise wie unter 10.3.5. beschrieben.

Ansatz: 33 g (0,37 Mol) iso-Buttersäure in 45 ml abs. Methanol und 6,0 ml konz. H_2SO_4

Ausbeute: 15 g (0,15 Mol) = 41% d.Th. iso-Buttersäuremethylester.

Kp: 92°C Lit.Kp: 92,6°C

n_D^{20}: 1,3837 Lit.n_D^{20}: 1,3840

11.6.2. Kohlensäureäthylmethylester[analog 58)]

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Magnetrührer wurde zu einer Suspension von 5,4 g (0,1 Mol) $NaOCH_3$ in 50 ml abs. Äther wurden langsam 10,8 g (0,1 Mol) Chlorameisensäureäthylester in 30 ml abs. Äther so zugetropft, daß die Mischung leicht siedete. Man rührt noch zwei Stunden bei Zimmertemperatur. Danach wurde filtriert und anschließend über eine 20 cm Vigreux-Kolonne destilliert.

Ausbeute: 4,2 g (0,04 Mol) = 40% d.Th.

Kp: 107-110°C Lit.Kp: 109°C

Die gaschromatographische Analyse ergab, daß neben dem Äthylmethylester auch 36% Dimethylkohlensäureester entstanden waren.

11.6.3. 3-Methyl-1-tosylpyrazol

2,36 g (0,01 Mol) 1-Butin-3-on-tosylhydrazon wurden in 20 ml 2n NaOH gelöst. Die anfanglich klare Lösung wurde nach kurzer Zeit trübe. Der Niederschlag wurde nun in Äther aufgenommen. Nach kurzer Zeit fiel aus der wässrigen Lösung weiteres 3-Methyl-1-tosylpyrazol aus, welches

ebenfalls in Äther aufgenommen wurde. Die Extraktion mit Äther wurde so lange fortgesetzt, bis in der wässrigen Lösung keine Trübung mehr auftrat.
Die ätherischen Lösungen wurden vereinigt, über K_2CO_3 getrocknet und anschließend der Äther im Vakuum abgezogen. Der feste Rückstand wurde einmal aus Petroläther umkristallisiert.
Ausbeute: 1,8 g (0,0076 Mol) = 76% d.Th.

Fp: 111°C Lit.Fp:[80] 111-112°C

IR-Banden (in Nujol gemessen): 1508,1504,823,790,762, 700 cm^{-1}

CHN-Analyse: $C_{11}H_{12}N_2O_2S$ (236,22)

	ber.	gef.
C	55,93 %	55,88 %
H	5,12 %	5,16 %
N	11,86 %	11,97 %

11.6.4. Versuche zur Darstellung von 1-Methoxy-butadien-1,2

11.6.4.1. Bei den Isomerisierungen von γ-Methylpropargylmethyläther mit KOH analog 8.6.2. und mit $NaOCH_3$ in DMSO analog 10.3.3. konnte kein Reaktionsprodukt abdestilliert werden. Vermutlich blieb die Isomerisierung nicht beim entsprechenden Allenäther stehen, sondern führte weiter zum 1-Methoxy-butadien-1,3, welches unter diesen alkalischen Bedingungen und Temperaturen von 100-110°C sofort polymerisierte.

11.6.4.2. Darstellung von 1-Methoxy-2,2-dichlor-3-methylcyclopropan

1.) 1-Chlor-1-methoxy-propan[60,61]

Ausführung wie unter 8.6.4.1. beschrieben.
Ansatz: 348 g (6 Mol) Propionaldehyd
192 g (6 Mol) Methanol

Der entstandene α-Chlorpropylmethyläther wurde über $CaCl_2$ getrocknet und über eine 20 cm Vigreux-Kolonne destilliert.
Ausbeute: 358 g (3,3 Mol) = 55% d.Th. 1-Chlor-1-methoxy-propan.
Kp: 85-93°C Lit.Kp: 93°C

2.) cis,trans-1-Methoxy-propen-1[analog 60,61]

Zu 650 g techn. N,N-Dimethylanilin wurden unter Eiskühlung 358 g (3,3 Mol) 1-Chlor-1-methoxy-propan zugetropft. Die Lösung wurde über Nacht bei Zimmertemperatur verschlossen stehengelassen und erstarrte während dieser Zeit zu einer kristallinen Masse. Das Produkt wurde nun sehr langsam im Kolben mit Vigreux-Kolonne und Destillationsaufsatz in einem Ölbad erwärmt. Vorlage und Kühler der Destillationsapparatur wurden mit Eiswasser gekühlt. Die kristalline Masse schmolz unter Blasenentwicklung, während gleichzeitig der entstandene Propenäther abdestillierte. Es wurde bis zu einer Badtemperatur von 160°C destilliert.
Die Hauptfraktion ging bei 42-50°C über. Diese Fraktion wurde getrocknet und anschließend über $LiAlH_4$ über eine 20 cm Vigreux-Kolonne destilliert. (Erst muß mit Na geprüft werden, ob der Äther noch Feuchtigkeit enthält.)

Ausbeute: 70 g (0,97 Mol) = 30% d.Th.
Kp: 44-48°C Lit.Kp: 45° (trans)
48,5° (cis)

3.) 1-Methoxy-2,2-dichlor-3-methylcyclopropan analog 81)

36 g (0,5 Mol) Enoläther wurden in 300 ml n-Hexan gelöst und dazu 38 g (0,7 Mol) $NaOCH_3$ gegeben. Unter N_2 und Kühlung im Eisbad gibt man nun 120 g (0,625 Mol) Trichloressigsäuremethylester so hinzu, daß die Temperatur von 4°C nicht überschritten wird. Die Mischung wurde unter Kühlung im Eisbad noch 8 Stunden gerührt und dann bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen. Danach wurden 50 ml Wasser zugetropft, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 25 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das n-Hexan und Pentan abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum über eine 20 cm Vigreux-Kolonne destilliert.

Ausbeute: 48 g (0,31 Mol) = 62% d.Th.

Kp_{70}: 67-74°C

Da die gaschromatographische Analyse zeigte, daß das erhaltene Produkt nur etwa 80%-ig war, wurde es noch über eine Drehbandkolonne (1 m wirksame Länge, Firma Normag) destilliert.

Ausbeute: 21,5 g (0,14 Mol) = 28% d.Th.
1-Methoxy-2,2-dichlor-3-methylcyclopropan (cis/trans).

Kp_{70}: 80°C

IR-Banden: 2920, 1450, 1400, 1390, 1310, 1300, 1245, 1220, 1135, 1100, 1055, 1025, 955, 890, 866, 845, 810, 785 cm^{-1}

4.) 1-Methoxy-butadien-1,2 (analog. [illegible])

Zu einer auf -35°C gekühlten Lösung von 7,75 g (0,05 Mol) 1-Methoxy-2,2-dichlor-3-methylcyclopropan in 20 ml abs. Äther wurden unter N_2-Atmosphäre und Rühren langsam 0,05 Mol n-Butyllithium-Lösung in Äther zugetropft. Danach wurde noch zwei Stunden bei -35°C gerührt und dann vorsichtig 20 ml Wasser zugegeben. Die Lösung wurde danach filtriert, die ätherische Phase abgetrennt und die wässrige Phase einmal mit 5 ml Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und anschließend gaschromatographisch analysiert. Neben einer Vielzahl an Produkten wurde vor allen Dingen n-Butylchlorid erhalten.

Die Lösung wurde sodann über eine Drehbandkolonne destilliert, wobei eine Substanz mit dem Äther überging, deren Retentionszeit mit der der unbekannten Substanz, die bei den Zersetzungen und Belichtungen des -Methylpropargylsystems übereinstimmt. Das IR-Spektrum der ätherischen Lösung (in der Gasphase gemessen) zeigte gegenüber dem des reinen Äthers eine verstärkte Bande bei 1940 cm^{-1}.

Versuche mit Butyllithium in n-Hexan und Di-n-butyläther ergaben bei der analogen Umsetzung nur Kohlenwasserstoffe.

12. Literaturverzeichnis

1.	D.Bethell, V.Gold	Carbonium Ions Academic Press, 1967
2.	P.v.R.Schleyer, G.A.Olah	Carbonium Ions Interscience Publishers, 1968
3.	P.de Mayo	Molekular Rearangements, Interscience Publishers, 1963
4.	W.Kirmse	Carben Chemistry, Interscience Publishers, 1963
5.	D.R.Taylor	Chem.Rev., 67/3, 317 (1967)
6.	R.Griesbaum	Angew.Chem. 78, 953 (1966)
7.	K.M.Meyer, K.Schuster	Ber., 55, 819 (1922)
8.	G.F.Hennion, R.B.Davis, D.E.Maloney	J.Am.chem.Soc., 71, 2813 (1949)
9.	A.I.Faworsky, Faworskaja	Comt.rend., 200, 835 (1935)
10.	G.F.Hennion, J.J.Sheehan, D.E.Maloney	J.Am.chem.Soc., 72, 3542 (1950)
11.	T.L.Jacobs	J.Am.chem.Soc., 75, 1314 (1953)
12.	T.L.Jacobs	J.Am.chem.Soc., 75, 1316 (1953)
13.	H.Gaudemar	Compt.rend., 258 (19), 4803 (1964)
14.	G.F.Hennion, D.E. Maloney	J.Am.chem.Soc., 73, 4735 (1951)
15.	V.J.Shiner, jr., J.W.Wilson	J.Am.chem.Soc., 84, 2402 (1962)

16. J.Collin, F.P.Lossing — J.Am.chem.Soc., 79, 5848 (1957)

17. W.J. le Noble — J.Am.chem.Soc., 87, 2434 (1965)

18. H.D.Hartzler — J.Am.chem.Soc., 83, 4990, 4997 (1961)

19. H.D.Hartzler — J.Am.chem.Soc., 86, 526 (1964)

20. H.D.Hartzler — J.org.Chem., 29, 1311 (1964)

21. V.J.Shiner, jr., J.S.Humphry, jr. — J.Am.chem.Soc., 89, 622 (1967)

22. V.J.Shiner, jr., J.W.Wilson — J.Am.chem.Soc., 86, 2643 (1964)

23. A.Buraway, E.Spinner — J.Am.chem.Soc., 76, 3752 (1954)

24. L.Brandsma, H.E.Wijers, J.F.Arens — Rec.trav.chim., 82, 1040 (1963)

25. S.Hoff, L.Brandsma, J.F.Arens — Rec.trav.chim., 87(9), 916 (1968)

26. L.Crombic, M.Mackenzie — J.chem.Soc., 1958, 4417

27. T.L.Jacobs, W.L.Petty — J.org.Chem., 28, 1360 (1963)

28. T.L.Jacobs, R.Wilcox — J.Am.chem.Soc., 86, 2240 (1964)

29. T.L.Jacobs, E.G.Teach, D.Weiss — J.Am.chem.Soc., 77, 6254 (1955)

30. H.Schütte — Dissertation Marburg 1966

31. W.Weisheit — Dissertation Marburg 1967

32. E.J.Corey, R.F.Atkinson — J.org.Chem. 29, 3703 (1964)

33. C.H. de Puy, L.G.Schnack, W.Wiedemann, J.W.Hausser — J.Am.chem.Soc.87, 4007 (1965)

34. R.B.Woodward, R.Hoffmann — J.Am.chem.Soc., 87, 395 (1965)

35. R.Huisgen — Angew.Chem., 67, 439 (1958)

36. W.Kirmse, G.Wächtershäuser — Ann.Chem., 77, 44 (1967)

37. T.K.Tandey, jr., W.M.Jones — J.org.Chem., 30, 4257 (1965)

38. H.Rinkler — Dissertation Marburg 1964

39. L.F.Hatch, V.Chiola — J.Am.chem.Soc., 73, 360 (1951)

40. P.Newman, O.Okorodudu — J.org.chem., 34, 1220 (1969)

41. H.J.Urbach — Dissertation Marburg 1969

42. G.D.Buckley, W.J.Levy — J.chem.Soc., 1951, 3016

43. G.Schroeter — Ber., 42, 2346,3361 (1909)

44. L.Friedman, H.Shechter — J.Am.chem.Soc., 81, 5512 (1959)

45. P.Kunitz, H.Gold, H.Dissenkotter — Ann.Chem. 624, 1 (1959)

46. K.E.Schulte, M.Goes — Arch.Pharm. 290, 124 (1957)

47. L.F.Hatch, V.Chiola — J.Am.chem.Soc., 73, 360 (1951)

48. A.Marszak-Fleury — Ann.Chimie (Paris) (13)3, 658 (1958)

49. Kikumaso Sato — Nippon Kaguka Zasshi, 76, 1404-6 (1955)

50. R.L.Rowland, W.L.Perry, S.Gerstein — J.Am.Chem.Soc., 73, 3191 (1951)

51. J.Marx, L.Marx-Moll — Ber., 87, 1499 (1954)

52. J.C.Sauer — Org.Synth., 36, 67 (1956)

53. R.Siegfried — Dissertation Marburg 1969

54. W.Reppe — Ann.Chem., 296, 74 (1955)

55. J.M.Heilbronn et al. — J.chem.Soc., 1946, 28

56. L.F.Fieser, M.Fieser — Organische Chemie, Verlag Chemie 1965, Seite 282

57. J.Hine et al. — J.org.Chem., 32, 2600 (1967)

58. Houben-Weyl — Bd VIII, S.543, Georg Thieme Verlag 1952

59. A.I.Vogel — J.chem.Soc., 1948, 635,629

60. L.C.Savallen, C.E.Board — J.Am.chem.Soc., 52, 651,3396 (1930)

61. I.R.Novi, J.F.Arens — Rec.trav.chim., 78, 284 (1959)

62. M.N.Schuschuhina — Z.obšč.chim. 18, 1358 (1948) ref. C.A. 1949, 2158

63. L.L.McCoy — J.Am.chem.Soc., 80, 6571 (1958)

64. K.B.Wiberg, R.K.Barnes, J.Albin — J.Am.chem.Soc., 79, 4997 (1957)

65. E.Buchner — Ann.Chem., 284, 218 (1895)

66. T.Shono et al. — Makrom.Chemie, 81, 142 (1965)

67. T.Curtius, H.Clemm — Ber., 29, 1166 (1896)

68. D.Y.Curtin, S.M.Gerber — J.Am.chem.Soc., 74, 4054 (1952)

69. R.A.Jacobsen et al. — J.Am.chem.Soc., 56, 1170 (1934)

70. K.Treibs — Angew.Chem., 60, 294 (1948)

71. F.Klages, E.Mühlbauer — Ber., 92, 1819 (1959)

72. Organikum — VEB Deutscher Verlag d.Wissenschaft (1964), S.227

73. Organikum — s. S.207

74. G.D.Noris, G.F.Hennion, J.J.Verbane — J.Am.chem.Soc., 60, 1160 (1938)

75. O.Schlichting, K.Klager — USPAT, 2340701

76. A.Marszack-Fleury — Compt.rend., 242, 1046 (1956)

77. D.Y.Curtin, S.M.Gerber — J.Am.chem.Soc., 74, 4054 (1952)

78. Q.Bowden, I.M.Heilbron, E.R.H.Jones, B.C.L.Weedon — J.chem.Soc. 1946, 43

79. K.Horn — Dissertation Marburg 1967

80. M.Bertrand et al. — Compt.rend., C 262, 782 (1966)

81. W.E.Parham, R.M.Didson, S.H.Groen, L.Christensen — J.Org.Chem., 29, 2211 (1964)

82. M.Mühlstädt, J.Gräfe — Ber. 100, 223 (1967)

LEBENSLAUF

Am 28.3.1943 wurde ich als Sohn des Majors Hubert Heese und seiner Ehefrau Ingeborg, geb.Kläning, in Diepholz geboren.
Von Ostern 1949 an besuchte ich die Volksschule in Diepholz, wechselte Ostern 1953 zur Mittelschule in Diepholz und besuchte ab Ostern 1955 das Realgymnasium in Diepholz, wo ich im Februar 1962 das Abitur im naturwissenschaftlichen Zweig ablegte.

Seit dem Sommersemester 1962 studierte ich an der Philipps-Universität Marburg/L. Chemie und legte am 28.10.1964 dort die Diplomchemiker-Vorprüfung ab.
Im Sommersemester 1965 wechselte ich zur Universität Wien über und setzte zum Wintersemester 1965/66 mein Studium in Marburg fort. Das Diplom-Chemiker-Hauptexamen legte ich am 8.11.1966 ab.
Von Dezember 1966 bis Oktober 1967 fertigte ich meine Diplom-Arbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr.W.Kirmse an.
Von Mai 1968 bis Juli 1968 erhielt ich ein Stipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Seit August 1968 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft an der Philipps-Universität Marburg angestellt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:
Balli, Bär, Broda, Dimroth, Hecht, Hengge, Kamke, Kirmse, Kratzl, Kuffner, Kuhn, Mahr, Musso, Nöth, Novotny, Ortner, Pfeil, Reichard, Schmid, Schmidbaur, Schmidt, Seelig, Walcher, Wessely.

LEBENSLAUF

Am 28.3.1943 wurde ich als Sohn des Majors Hubert Heese und seiner Ehefrau Ingeborg, geb.Kläning, in Diepholz geboren.
Von Ostern 1949 an besuchte ich die Volksschule in Diepholz, wechselte Ostern 1953 zur Mittelschule in Diepholz und besuchte ab Ostern 1955 das Realgymnasium in Diepholz, wo ich im Februar 1962 das Abitur im naturwissenschaftlichen Zweig ablegte.

Seit dem Sommersemester 1962 studierte ich an der Philipps-Universität Marburg/L. Chemie und legte am 28.10.1964 dort die Diplomchemiker-Vorprüfung ab.
Im Sommersemester 1965 wechselte ich zur Universität Wien über und setzte zum Wintersemester 1965/66 mein Studium in Marburg fort. Das Diplom-Chemiker-Hauptexamen legte ich am 8.11.1966 ab.
Von Dezember 1966 bis Oktober 1967 fertigte ich meine Diplom-Arbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr.W.Kirmse an.
Von Mai 1968 bis Juli 1968 erhielt ich ein Stipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Seit August 1968 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft an der Philipps-Universität Marburg angestellt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:
Balli, Bär, Broda, Dimroth, Hecht, Hengge, Kamke, Kirmse, Kratzl, Kuffner, Kuhn, Mahr, Musso, Nöth, Novotny, Ortner, Pfeil, Reichard, Schmid, Schmidbaur, Schmidt, Seelig, Walcher, Wessely.